

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
2. August 2001 (02.08.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/55242 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C08G 18/83**,  
C08K 3/22, C08L 75/04, C08J 9/00

[DE/DE]; Obere Bachstrasse 54, 68753 Waghäusel (DE).  
**BERTLEFF, Werner** [DE/DE]; Franz-Marc-Strasse 12,  
68519 Viernheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/00791

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGE-  
SELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
25. Januar 2001 (25.01.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 03 156.0 26. Januar 2000 (26.01.2000) DE  
100 50 418.3 12. Oktober 2000 (12.10.2000) DE

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,  
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,  
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,  
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),  
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BECKER, Armin**  
[DE/DE]; Gartenstrasse 3, 67259 Großniedesheim (DE).  
**BRUCHMANN, Bernd** [DE/DE]; Bahnhofstrasse 58,  
67251 Freinsheim (DE). **ARLT, Andreas** [DE/DE];  
Ihlbrock 7, 49457 Drebber (DE). **TREULING, Ulrich**  
[DE/DE]; Melibokusstrasse 24, 64625 Bensheim (DE).  
**RAHM, Rainer** [DE/DE]; Orangeriestrasse 18, 67071  
Ludwigshafen (DE). **DECKER, Jürgen** [DE/DE]; Mar-  
tin-Luther-Strasse 8, 67346 Speyer (DE). **STEUERLE,**  
**Ulrich** [DE/DE]; Gervinusweg 32, 69124 Heidelberg  
(DE). **KREYENSCHMIDT, Martin** [DE/DE]; Cor-  
veystrasse 22, 49393 Lohne (DE). **RIEGEL, Willi**

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: MODIFIED POLYURETHANE FOAMED MATERIALS USED AS ADSORBENTS

(54) Bezeichnung: MODIFIZIERTE POLYURETHANSCHAUMSTOFFE ALS ADSORBENTEN

(57) Abstract: The invention relates to polyurethane foamed materials containing: (i) ethylene imine, polyethylene imine, polyvinyl-  
amine, polyvinylamine copolymers, carboxymethylated polyethylene imines, phosphonomethylated polyethylene imines, quart-  
ernized polyethylene imines and/or dihiocarbamatized polyethylene imines or; (ii) alkali hydroxides and/or alkaline-earth hydrox-  
ides or; a mixture consisting of both (i) and (ii).

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Polyurethanschaumstoffe, enthaltend (i) Ethylenimin, Polyethylenimin, Polyvinyl-  
amin, Polyvinylamin-Copolymere, carboxymethylierte Polyethylenimine, phosphonomethylierte Polyethylenimine, quarternisierte  
Polyethylenimine und/oder dihiocarbamatisierte Polyethylenimine oder (ii) Alkali- und/oder Erdalkalihydroxide oder ein Gemisch  
aus (i) und (ii).

WO 01/55242 A1

## Modifizierte Polyurethanschaumstoffe als Adsorbentien

## Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft Polyurethanschaumstoffe, beispielsweise Weich-, Halbhart- oder Hartschaumstoffe, bevorzugt offenzellige Schaumstoffe, enthaltend (i) Ethylenimin, Polyethylenimin, Polyvinylamin, Polyvinylamin-Copolymere, carboxymethylierte Polyethylenimine, phosphonomethylierte Polyethylenimine, quarternisierte Polyethylenimine und/oder dithiocarbamatisierte Polyethylenimine, oder (ii) Alkali- oder Erdalkalihydroxide, deren Verwendung und Verfahren zu ihrer Herstellung.

15 Die Herstellung von Polyurethanschaumstoffen, im folgenden auch als PUR-Schaumstoffe bezeichnet, durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Verbindungen mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen ist seit langem bekannt und wurde vielfach beschrieben.

20

Aufgrund der vorteilhaften Eigenschaften von PUR-Schaumstoffen beispielsweise hinsichtlich ihres geringen Abriebs und ihrer Chemikalienbeständigkeit eignen sich diese Schaumstoffe prinzipiell hervorragend als Trägermaterialien für Wirkstoffe. Die Trägerung von Wirkstoffen auf Polymeren bietet sowohl für physikalische als auch chemische Prozesse gegenüber ungeträgerten Verfahren die Vorteile heterogener Reaktionen. Dazu gehören beispielsweise die leichte Entfernung und Rückgewinnung von Verbindungen, z.B. durch einfache Filtration oder Regeneration, das Recycling und die Möglichkeit zur Verwendung in kontinuierlichen Flussverfahren sowie die hohe Wirksamkeit, bedingt durch die große Oberfläche des Trägermaterials.

35 So beschreibt WO 95/18159 die Herstellung eines Ionenaustauschermaterials auf der Basis eines Polyurethanschaumes, wobei das Ionenaustauschermaterial entweder bereits den Ausgangssubstanzen zur Herstellung der Schaumstoffes zugegeben wird oder nachträglich auf dem Schaumstoff polymerisiert wird. Als Ionenaustauschermaterial werden eine Vielzahl von Polymeren aufgeführt, unter anderem Polystyrol-polyethylenimin. Die Verwendung eines Polystyrol-polyethylenimin ist aus zwei Gründen nachteilig. Zum Einen muß das Polyethylenimin erst in einem zusätzlichen Arbeitsschritt an das Polystyrol gebunden werden. Zum Anderen ist die effektiv eingebrachte Wirkstoffmenge durch das nicht als Wirkstoff geeignete Polystyrol geringer, als bei einem direktem Einsatz von Polyethylenimin.

45

## 2

Bei Geruchsstoffen handelt es sich meistens um organische Substanzgemische, die bereits in außerordentlich geringen Konzentrationen zu beträchtlichen Geruchsbelästigungen führen. Zur Abtrennung dieser Geruchsstoffe stehen eine Vielzahl von  
5 Sorbentien zur Verfügung, beispielsweise können Aktivkohlen, Silicagele, Tonerden oder Molekularsiebe verwendet werden. Im allgemeinen werden diese Sorbentien auf polymeren Gerüstsubstanzen wie beispielsweise Schaumstoffen geträgert.

- 10 JP 03009950 beschreibt einen desodorierenden Polyurethanschaumstoff, der eine Vielzahl von Geruchsstoffen bindet. Als desodorierende Komponenten werden bspw. Verbindungen auf Basis Phosphorsäure, Phosphoriger Säure, Hypophosphoriger Säure, Salzsäure und deren Salze (Erdalkali- und Alkalimetallsalze) ver-  
15 wendet. Zusätzlich werden die Wirkstoffe bevorzugt auf einen Träger (Silica oder Alumina) aufgebracht.

- US 4,877,816 beschreibt ein Schaumtuch das feine Partikel eines Desodorants und eines Desinfektionsmittels enthält. Als  
20 Desodorant wird Zinkcarbonat oder Eisensulfat beschrieben, als Desinfektionsmittel ein Phthalimid. Bevorzugt wird ein Polyurethanschaumstoff verwendet.

- JP 49131986 offenbart Polyurethanschaumstoffe, die mit einer  
25 Lösung oder Suspension von metallischen Verbindungen imprägniert werden. Anschließend werden diese Verbindungen mit alkalischen, oxidierenden oder reduzierenden Verbindungen behandelt, um auf dem Schaumstoff Metalle, Metalloxide oder Metallkomplexe herzustellen. Die Schaumstoffe können zur Geruchsadsorption eingesetzt  
30 werden.

- JP 09057050 beschreibt einen desodorierenden Filter aus einem Polyurethanschaumstoff, der einen Wirkstoff, bspw. Aktivkohle, ein Ionenaustauscherharz, oder einen Katalysator enthält.

- 35 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Polymere mit hervorragenden Adsorptionsfähigkeiten für verschiedene Verbindungen, insbesondere für Schwermetallionen und Farbstoffe zu entwickeln. Außerdem sollten die hergestellten Schaumstoffe auch zur  
40 Adsorption von anionischen Schwermetallkomplexen, Anionen organischen Molekülen (bspw.: Aldehyde oder Säuren) und zur Reinigung des Abwassers der Papierherstellung geeignet sein.

- Ferner war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Schaum-  
45 stoff zu entwickeln, der Geruchsstoffe zuverlässig und schnell abreichert, bevorzugt ohne dabei von dem geruchsstoffhaltigen Gas durchströmt zu werden.

## 3

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung konnte durch Polyurethanschaumstoffe gelöst werden, welche die Verbindungen (i) und/oder (ii) enthalten.

5 Gegenstand der Erfindung sind daher Polyurethanschaumstoffe, enthaltend

(i) Ethylenimin, Polyethylenimin, Polyvinylamin, Polyvinylamin-Copolymere, carboxymethylierte Polyethylenimine, phosphonomethylierte Polyethylenimine, quarternisierte Polyethylenimine und/oder dithiocarbamatisierte Polyethylenimine oder

(ii) Alkali- und/oder Erdalkalihydroxide oder

15 ein Gemisch aus (i) und (ii).

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethanschaumstoffe und deren Verwendung zur Adsorption von Geruchsstoffen und zur Herstellung

20 von Formkörpern.

Als Verbindungen (i) werden erfindungsgemäß Ethylenimin, Polyethylenimin, Polyvinylamin, Polyvinylamin-Copolymere, carboxymethylierte Polyethylenimine, phosphonomethylierte Polyethylenimine, quarternisierte Polyethylenimine und/oder dithiocarbamatisierte Polyethylenimine eingesetzt.

Beispielsweise kommen in Betracht: Ethylenimin, Polyethylenimine mit einem mittleren Molekulargewicht von 500 bis 800.000 g/mol, carboxymethylierte Polyethylenimine mit einem mittleren Molekulargewicht von 1000 bis 100.000 g/mol, phosphonomethylierte Polyethylenimine mit einem mittleren Molekulargewicht von 1000 bis 100.000 g/mol, quarternisierte Polyethylenimine mit mittleren Molekulargewicht von 1000 bis 250.000 g/mol, dithiocarbamatisierte Polyethylenimine mit einem mittleren Molekulargewicht von 1000 bis 250.000 g/mol, Polyvinylamine mit einem mittleren Molekulargewicht von 1000 bis 150.0000 g/mol, Polyvinylamin-Copolymere mit einem mittleren Molekulargewicht von 1000 bis 250.0000 g/mol. Alle Angaben beziehen sich hierbei auf

40 das zahlenmittlere Molekulargewicht.

Bevorzugt sind als (i) Polyethylenimin und/oder Polyvinylamin.

Als erfindungsgemäße Alkali- oder Erdalkalihydroxide (ii) werden Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid bevorzugt.

45

Neben der Adsorption von Schwermetallionen und Geruchsstoffen sind die hergestellten Schaumstoffe auch zur Adsorption von Farbstoffen, anionischen Schwermetallkomplexen oder Anionen geeignet. Zusätzlich können die Schaumstoffe zur Adsorption organischer Moleküle (bspw.: Aldehyde), zur Reinigung des Abwassers der Papierherstellung, oder zur Fixierung saurer Gase eingesetzt werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethanschaumstoffe erfolgt durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanaten reaktiven Wasserstoffatomen, wobei die Verbindungen (i) oder (ii) auf die Oberfläche des Schaumstoffs aufgebracht werden. Die Verbindungen (i) und (ii) können durch zwei bevorzugte Verfahren auf dem Polyurethanschaumstoff aufgebracht werden.

Zum einen kann die Herstellung des Polyurethanschaumstoffs durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanaten reaktiven Wasserstoffatomen in Gegenwart von (i) oder (ii) durchgeführt werden. Aus den Verbindungen (i) können aber auch durch Reaktion mit Isocyanat Prepolymeren hergestellt werden. Darunter versteht man Umsetzungsprodukte von Verbindungen (i) und Polyisocyanaten, die am Kettenende bevorzugt freie Isocyanatgruppen aufweisen. Die Prepolymeren und Quasiprepolymeren und ihre Herstellung sind allgemein bekannt.

Zum anderen kann man den Polyurethanschaumstoff nach seiner Herstellung mit Lösungen von den Verbindungen (i) oder (ii) tränken. Durch das Tränken des Schaumstoffes mit der flüssigen Verbindung (i) bzw. einer Lösung der festen oder flüssigen Verbindung (i) oder (ii) in einem geeigneten Lösemittel wird (i) oder (ii) auf dem Schaumstoff imprägniert. Als Lösemittel eignen sich protische Lösemittel, beispielsweise Wasser, Aceton, Ethanol, i-Propanol, Methylethylketon oder Halogenalkane wie 1,2-Dichlormethan. Aus den mit Verbindung (i) oder (ii) getränkten Schaumstoffen kann anschließend das Lösemittel entfernt werden. Dies kann geschehen durch Anlegen eines Vakuums oder durch Trocknen bei Temperaturen bis max. 50°C. Durch Temperaturbehandlung bei Temperaturen zwischen 50 und 150°C über einen Zeitraum von 4 bis 72 Stunden können die Verbindungen (i) auf den Schaumstoff aufreagieren und damit kovalent angebunden werden.

Weiterhin kann die Trägerung der Verbindungen (i) oder (ii) beispielsweise durch Aufsprühen erfolgen. Das Lösemittel muß in diesem Fall noch entfernt werden. Dies kann beispielsweise durch das Anlegen von Vakuum und/oder Temperatur erfolgen.

## 5

Bei einer nachträglichen Tränkung der Schaumstoffe mit einer Lösung der Verbindungen (i) oder (ii) ist die Aufnahmekapazität des Schaumstoffes auch von der Art und Polarität des Lösemittels abhängig, in dem der Wirkstoff gelöst wurde. Speziell die Verwendung von Aceton als bevorzugtem Lösungsmittel für die Verbindungen (i) erhöht die Kapazität des Schaumstoffes für (i). Für die Verbindungen (ii) wird bevorzugt Alkohol, wie z.B. Ethanol, verwendet.

- 10 Die durch Tränken auf den Schaumstoff aufgebrauchten Verbindungen (i) oder (ii) können gegebenenfalls in einem weiteren Schritt auf dem Schaumstoff vernetzt werden. Geeignete Vernetzer sind allgemein bekannt, beispielsweise sind nichtflüchtige PEG-bis-glycidylether oder Polycarbonsäuren, wie beispielsweise Tetra-  
15 carbonsäure geeignet. Die zur Vernetzung benötigten Temperaturen liegen für die Ether bei 80°C für die Polycarbonsäuren bei 120 bis 130°C.

- Zu einer besseren Fixierung der Verbindung (i) kann der Schaumstoff mit einem Isocyanatüberschuss hergestellt werden - in  
20 diesem Fall kann die Verbindung (i) über verbleibende Isocyanatgruppen am Schaumgerüst fixiert werden.

- Die erfindungsgemäßen Polyurethanschaumstoffe weisen bevorzugt  
25 einen Gehalt an (i) oder (ii) oder Gemischen aus (i) und (ii) von 0,1 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 25 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Schaumstoffs, auf.

- 30 Die erfindungsgemäßen Polyurethanschaumstoffe finden bevorzugt Anwendung bei der Adsorption von Geruchsstoffen und von Schwermetallionen und Farbstoffen aus Flüssigkeiten. Allerdings können die Schaumstoffe auch zur Adsorption von anionischen Schwermetallkomplexen, Anionen, sauren Verbindungen und organischen  
35 Substanzen wie bspw. Formaldehyd eingesetzt werden. Die Schaumstoffe können ebenfalls zur Reinigung des Abwassers der Papierherstellung eingesetzt werden. Die Schaumstoffe können ebenfalls zur Gaswäsche bspw. als Ozonfilter in PKWs eingesetzt werden.

- 40 Die Schadstoffe, insbesondere Schwermetallionen und Farbstoffe, die durch die erfindungsgemäßen Polyurethanschaumstoffe bevorzugt adsorbiert werden können, ergeben sich aus der Wahl des geträgerten Komplexbildners. Einige Schwermetalle (besonders Quecksilber und Blei) werden auch von dem Polyurethanschaumstoff adsorbiert,  
45 dadurch entsteht eine zusätzliche Verstärkung der Abreicherung. Durch die geträgerten Wirkstoffe werden insbesondere Kupfer,

## 6

Nickel, Cobalt, Cadmium, Quecksilber, Blei, Chrom, Mangan, Eisen, Rhenium, Silber, Zink adsorbiert.

Als Flüssigkeiten, aus denen die Schadstoffe adsorbiert werden  
5 können, sind prinzipiell alle Flüssigkeiten geeignet, in denen diese löslich sind, und die die Polyurethanschaummatrix nicht zerstören. Insbesondere geeignet sind Wasser, gegebenenfalls polare, wassermischbare organische Lösungsmittel sowie beliebige Mischungen der genannten Verbindungen. Bei wäßrigen Lösungen  
10 sollte der Anteil an organischen Lösungsmitteln bevorzugt nicht höher als 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Lösung, betragen, da ansonsten bei der Adsorption eine partielle Entmischung auftreten kann, die zu Störungen bei der Adsorption führt.

15 Bevorzugt wird die Schadstoffe enthaltende Flüssigkeit mit dem erfindungsgemäßen Polyurethanschaumstoff enthaltend (i) in Kontakt gebracht. Der Polyurethanschaumstoff kann dabei als geometrischer Formkörper, z.B. als Würfel oder Kugeln, oder  
20 in geflockter Form in die Flüssigkeit eingebracht, in dieser gerührt und nach der Adsorption wieder entfernt werden, beispielsweise mittels Filtration. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann der Polyurethanschaumstoff beispielsweise in einem Rohr oder einer Kartusche fixiert und die Flüssigkeit  
25 durch diesen fixierten Schaum geleitet werden. Die Fixierung des Schaumes kann beispielsweise als Festbett in einer Austauschersäule erfolgen. Als günstig hat es sich erwiesen, den zerkleinerten Schaum als Filterbett anzubringen und die Austauschlösung über dieses Filter zu leiten.

30 Gut geeignet für das erfindungsgemäße Verfahren sind geflockte Schaumstoffe, da hier die zugängliche Oberfläche besonders hoch ist.

35 Die Adsorption sollte vorzugsweise bei einem pH-Wert im Bereich zwischen 2 bis 12, vorzugsweise von 4 bis 10 stattfinden. Die Einstellung des pH-Wertes kann dabei mittels Pufferlösungen vorgenommen werden. Bei einem Ausfall von Metallhydroxiden können diese ebenfalls an den Schaumstoff physisorbiert werden und damit  
40 abgetrennt werden. Als Puffer können bekannte Pufferlösungen für diesen pH-Bereich gewählt werden, wie z.B. ein Citrat-Puffer oder ein Phosphat-Puffer.

Nachdem sich die Austauschkapazität der erfindungsgemäß ein-  
45 gesetzten Polyurethanschaumstoffe erschöpft hat, kann gegebenenfalls durch Säuren oder Komplexbildner eine Extraktion erreicht



werden. Der funktionalisierte Schaumstoff kann nach der Regeneration erneut eingesetzt werden.

Ist eine Regenerierung des Schaumstoffs nicht oder nur schwer  
5 möglich, so kann dieser kostengünstig thermisch verwertet werden. Die entsprechenden Metalle können gegebenenfalls als Legierungsbestandteil in Hochofenmetallen enthalten sein.

Durch die Adsorption radioaktiver Verbindungen, Atome oder  
10 Ionen kann eine Sammlung der strahlenden Bestandteile erfolgen. Die dadurch erreichte Volumenaufkonzentration ist von hohem ökonomischen Vorteil. Die so belasteten PUR-Schaumstoffe können dann gegebenenfalls einbetoniert oder dauerhaft versiegelt werden. Danach ist eine Endlagerung möglich.

15 Die erfindungsgemäßen Polyurethanschaumstoffe können, insbesondere zur Adsorption von Geruchsstoffen auch in Form von Schaumpads, eingesetzt werden. Ferner können sie zur Herstellung von Formartikeln und Gebrauchsgegenständen verwendet werden.

20 Beispiele dafür sind unter anderem Schuhsohlen, Kleiderbügel und Polsterungen für Bekleidung. Die Herstellung dieser Formartikel umfaßt auch das Hinterschäumen von Gegenständen, wie beispielsweise Kleiderbügel, Schranktüren oder Armaturen in Fahrzeugen.

25 Die erfindungsgemäß eingesetzten Adsorberschäume sind vorzugsweise in einem Temperaturbereich von  $>0^{\circ}\text{C}$  bis  $110^{\circ}\text{C}$  einsetzbar, wobei bei Temperaturen  $>90^{\circ}\text{C}$  nur eine begrenzte Standzeit zu erwarten ist.

30 Die erfindungsgemäßen Polyurethanschaumstoffe sind vorzugsweise offenzellig, um eine möglichst große Oberfläche für den Kontakt zwischen den Verbindungen (i) und/oder (ii) und den zu adsorbierenden Stoffen zu gewährleisten.

35 Weiterhin ist es vorteilhaft, die Polyurethanschaumstoffe, insbesondere solche, die Verbindungen (i) enthalten, hydrophil einzustellen, dadurch wird eine optimale Benetzung des Schaumstoffs mit einer Flüssigkeit, welche zu adsorbierende Schadstoffe enthält, ermöglicht. Die Hydrophilie der Polyurethan-Schaumstoffe

40 kann beispielsweise durch die Verwendung von Polyetherolen mit einem hohen Gehalt an Ethylenoxid in der Kette erhöht werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyurethanschaumstoffe weisen vorzugsweise eine Dichte von 10 bis  
45  $800\text{ kg/m}^3$ , besonders bevorzugt von 20 bis  $700\text{ kg/m}^3$  und insbesondere von 40 bis  $60\text{ kg/m}^3$  auf.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane werden die Isocyanate in üblicher Weise mit den Verbindungen mit mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen in Gegenwart von Treibmitteln sowie gegebenenfalls Katalysatoren und/oder Hilfsmittel und/oder  
5 Zusatzstoffe zur Reaktion gebracht. Hierbei werden die Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen sowie die nachstehend genannten Treibmittel, Katalysatoren und Hilfs- und/oder Zusatzstoffe häufig vor der Umsetzung zu einer sogenannten Polyolkomponente vereinigt und  
10 diese mit der Isocyanatkomponente zusammengebracht.

Zu den für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens möglichen Einsatzprodukten, d.h. den Isocyanaten, den Verbindung mit mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen, den Treibmitteln  
15 sowie gegebenenfalls den Katalysatoren und/oder den Hilfs- und/oder Zusatzstoffen ist im einzelnen folgendes zu sagen:

Als Isocyanate, bevorzugt Polyisocyanate, besonders bevorzugt Diisocyanate, bevorzugt organische Diisocyanate können die  
20 üblichen und bekannten (cyclo)aliphatischen und aromatischen Polyisocyanate eingesetzt werden. Beispiele für aromatische Polyisocyanate sind 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI), 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanat (MDI), Polyphenylenpolymethylen-polyisocyanate (Roh-MDI), 1,5-Naphthylendiisocyanat.

25 Beispiele für (cyclo)aliphatische Di- oder Tri-isocyanate sind Tetramethylendiisocyanat-1,4, Hexamethylendiisocyanat-1,6, Isophorondiisocyanat, 2-Methyl-pentamethylendiisocyanat, 2,2,4- oder 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexamethylen-diisocyanat, 2-Butyl-2-ethyl-  
30 pentamethylendiisocyanat, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 3-Isocyanatomethyl-1-methyl-1-isocyanatocyclohexan, Isocyanatopropylcyclohexylisocyanat, Xylylendiisocyanat, Tetramethylxylylen-diisocyanat, Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)-methan, Lysinesterisocyanate, 1,3- oder 1,4-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, 4-Iso-  
35 cyanatomethyl-1,8-octamethylendiisocyanat sowie deren Mischungen oder die daraus hergestellten Oligo- oder Polyisocyanate.

Die Oligo- oder Polyisocyanate lassen sich herstellen aus den genannten Di- oder Triisocyanaten oder deren Mischungen durch  
40 Verknüpfung mittels Urethan-, Allophanat-, Harnstoff-, Biuret-, Uretidion-, Amid-, Isocyanurat-, Carbodiimid-, Uretonimin-, Oxadiazintrion- oder Iminooxadiazindion-Strukturen.

Die genannten Isocyanate können auch modifiziert sein, beispielsweise  
45 weise durch Einbau von Carbodiimidgruppen. Häufig werden die Polyisocyanate auch in Form von Prepolymeren eingesetzt. Dabei handelt es sich um Umsetzungsprodukte der genannten Polyiso-

cyanate mit Polyolkomponenten. Zumeist werden sogenannte Isocyanatprepolymere verwendet, das heißt solche Umsetzungsprodukte von Polyolen und Polyisocyanaten, die am Kettenende freie Isocyanatgruppen aufweisen. Die Prepolymeren und Quasiprepolymeren  
5 und ihre Herstellung sind allgemein bekannt und vielfach beschrieben. Für das erfindungsgemäße Verfahren werden insbesondere Prepolymere mit einem NCO-Gehalt im Bereich von 25 bis 3,5 Gew.-% eingesetzt.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden als Isocyanatkomponente MDI und/oder Roh-MDI sowie Biurete, Isocyanurate, sowie Allophanate auf Basis aliphatische Isocyanate eingesetzt.

15 Als Verbindung mit mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen werden vorzugsweise Polyesteralkohole und besonders bevorzugt Polyetherole mit einer Funktionalität von 2 bis 8, insbesondere von 2 bis 4, vorzugsweise 2 bis 3 und einem mittleren Molekulargewicht im Bereich von 1000 bis 8500 g/mol, vorzugsweise 1000 bis  
20 6000 eingesetzt. Zu den Verbindungen mit mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen gehören auch die Kettenverlängerungs- und Vernetzungsmittel, die gegebenenfalls mitverwendet werden können. Als Kettenverlängerungs- und Vernetzungsmittel dienen vorzugsweise 2- und 3-funktionelle Alkohole mit Molekulargewichten  
25 kleiner 1000 g/mol, insbesondere im Bereich von 60 bis 150. Beispiele sind Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht kleiner 1000, Polypropylenglykol mit einem Molekulargewicht kleiner 1000 und/oder Butandiol-1,4. Als Vernetzungsmittel können  
30 auch Diamine eingesetzt werden. Falls Kettenverlängerungs- und Vernetzungsmittel eingesetzt werden, beträgt deren Menge vorzugsweise bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Isocyanate.

Als Katalysatoren für die Herstellung der erfindungsgemäßen  
35 Polyurethanschaumstoffe können die üblichen und bekannten Polyurethanbildungskatalysatoren eingesetzt werden. Beispielsweise organische Zinnverbindungen, wie Zinndiacetat, Zinndioctoat, Dialkylzinndilaurat und/oder stark basische Amine wie Triethylamin, Pentamethyldiethylentriamin, Tetramethyldiaminoethylether,  
40 1,2-Dimethylimidazol, Dimethylcyclohexylamin, Dimethylbenzylamin oder vorzugsweise Triethylendiamin. Die Katalysatoren werden vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Isocyanate, eingesetzt.

45 Als Treibmittel zur Herstellung der Polyurethanschaumstoffe wird bevorzugt Wasser eingesetzt, das mit den Isocyanatgruppen unter Freisetzung von Kohlendioxid reagiert. Gemeinsam mit oder an

## 10

Stelle von Wasser können auch physikalisch wirkende Treibmittel, beispielsweise Kohlenwasserstoffe, wie n-, iso- oder Cyclopentan, oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Tetrafluorethan, Pentafluorpropan, Heptafluorpropan, Pentafluorbutan, Hexafluorbutan, 5 Dichlor-monofluorethan oder Acetale wie z.B. Methylal eingesetzt werden. Die Menge des physikalischen Treibmittels liegt dabei vorzugsweise im Bereich zwischen 1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-%, die Menge an Wasser vorzugsweise im Bereich zwischen 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 bis 5 Gew.-%, bezogen 10 auf das Gewicht der Verbindungen mit mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen.

Als Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe können beispielsweise oberflächenaktive Substanzen, Schaumstabilisatoren, Zellregler, 15 äußere und innere Trennmittel, Füllstoffe, Pigmente, Hydrolyseschutzmittel sowie fungistatisch und bakteriostatisch wirkende Substanzen eingesetzt werden.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethanschaumstoffe 20 werden die Polyisocyanate und die Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen vorzugsweise in einer solchen Menge zur Reaktion gebracht, dass das Äquivalenzverhältnis von Isocyanatgruppen zur Summe der aktiven Wasserstoffatome 0,7 bis 1,8:1, vorzugsweise 0,7 bis 1,2:1 be- 25 trägt.

Die Herstellung der Polyurethanschaumstoffe erfolgt vorzugsweise nach dem one-shot-Verfahren, beispielsweise mit Hilfe der Hochdruck- oder Niederdrucktechnik. Die Schaumstoffe können 30 in offenen oder geschlossenen metallischen Formwerkzeugen oder durch das kontinuierliche Auftragen des Reaktionsgemisches auf Bandstraßen zur Erzeugung von Schaumblöcken hergestellt werden.

Besonders vorteilhaft ist es, nach dem sogenannten Zwei- 35 komponentenverfahren zu arbeiten, bei dem, wie oben ausgeführt, eine Polyol- und eine Isocyanatkomponente hergestellt und miteinander verschäumt werden. Die Komponenten werden vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich zwischen 15 bis 90°C, vorzugsweise 20 bis 60°C und besonders bevorzugt 20 bis 35°C vermischt und 40 in das Formwerkzeug, beziehungsweise auf die Bandstraße gebracht. Die Temperatur im Formwerkzeug liegt zumeist im Bereich zwischen 20 und 110°C, vorzugsweise 30 bis 60°C und besonders bevorzugt 35 bis 55°C.

45 Bei der direkten Zugabe der Verbindungen (i) oder (ii) bereits bei der Herstellung der Polyurethanschaumstoffe können diese sowohl der Polyolkomponente als auch der Isocyanatkomponente

## 11

zugegeben werden. Bevorzugt wird (i) oder (ii) der Polyolkomponente zugegeben.

Die Erfindung soll durch nachfolgende Beispiele veranschaulicht werden.

## Beispiele

Beispiel 1: Herstellung eines Polyurethanschaumstoffs

10

Zur Herstellung des Polyurethanschaumstoffs wurde die in Tabelle 1 angegebene Schaumformulierung verwendet. Isocyanat- und Polyolkomponente wurden bei einem Index von 100 verschäumt.

15 Tabelle 1: Rezeptur des hergestellten Polyurethanschaumstoffs aus Beispiel 1

20	Bestandteil	Gew-%.
	Lupranol 2040	5,0
	Lupranol 2047	87,0
	Lupranol 3402	8,0
	Lupragen N 201	0,15
	Lupragen N 206	0,1
25	Tegostab B 8418	3,2
	Wasser	3,2
	B 620/1	75,0
	Lupranat M20W	25,0

30

Lupranol<sup>®</sup> 2040, (BASF Aktiengesellschaft), Polyetherol auf Glycerinbasis, OHZ = 28,0

Lupranol<sup>®</sup> 2047, (BASF Aktiengesellschaft), Polyetherol auf Glycerinbasis, OHZ = 42,0

35 Lupranol<sup>®</sup> 3402, (BASF Aktiengesellschaft), Polyetherol auf Ethylendiaminbasis, OHZ = 470

Lupragen<sup>®</sup> N 201, (BASF Aktiengesellschaft), (33%ige Lösung von DABCO in Dipropylenglykol)

Lupragen<sup>®</sup> N 206, (BASF Aktiengesellschaft), Bis(dimethylaminoethyl)ether 70 % in Dipropylenglykol

40

Tegostab B 8418 (Fa. Goldschmidt), Silikonstabilisator

B 620/1<sup>®</sup>, Elastogran, Präpolymer aus Lupranat MI, Lupranat M20W und Lupranol 2030

Lupranat<sup>®</sup> M20W, (BASF Aktiengesellschaft), oligomeres MDI

45

Nach der Herstellung wurden die Schaumstoffe in einer Mühle zu Flocken verarbeitet.

## 12

## Beispiel 2: Immobilisierung von Polyethylenimin

Die in Beispiel 1 hergestellten Schaumstoffflocken wurden mit 5%igen wässrigen Lupasollösungen 15 Minuten geschüttelt, dabei wurden pro Gramm Schaumstoff 25 ml der Lupasollösungen eingesetzt. Anschließend wurden die Schaumflocken abfiltriert, 16 Stunden bei 100°C getempert und nach dem Tempern mit destilliertem Wasser gewaschen.

- 10 a) Lupasol® FG (BASF Aktiengesellschaft, Polyethylenimin mit MG 800 g/mol)
- b) Lupasol® PR (BASF Aktiengesellschaft, Polyethylenimin mit MG 2000 g/mol)
- c) Lupasol® WF (BASF Aktiengesellschaft, Polyethylenimin mit MG 25000 g/mol)

## Beispiel 3: Immobilisierung von Polyethylenimin

Die in Beispiel 1 hergestellten Schaumstoffflocken wurden in einer 20%igen wässrigen Lupasol® WF Lösung 15 Minuten geschüttelt, dabei wurden pro Gramm Schaumstoff 25 ml der Lösung eingesetzt. Anschließend wurden die Schaumflocken abfiltriert, 16 Stunden bei 100°C getempert und nach dem Tempern mit destilliertem Wasser gewaschen.

25

## Beispiel 4: Immobilisierung von Polyethylenimin

Die in Beispiel 1 hergestellten Schaumstoffflocken wurden in einer 20%igen acetonischen Lupasol® WF Lösung 15 Minuten geschüttelt, dabei wurden pro Gramm Schaumstoff 25 ml der Lösung eingesetzt. Anschließend wurden die Schaumflocken abfiltriert, 16 Stunden bei 100°C getempert und nach dem Tempern mit destilliertem Wasser gewaschen.

## 35 Beispiel 5: Immobilisierung von Polyethylenimin

Die in Beispiel 1 hergestellten Schaumstoffflocken wurden in einer 20%igen wässrigen Lupasol® P Lösung 15 Minuten geschüttelt, dabei wurden pro Gramm Schaumstoff 25 ml der Lösung eingesetzt. Anschließend wurden die Schaumflocken abfiltriert, 16 Stunden bei 100°C getempert und nach dem Tempern mit destilliertem Wasser gewaschen.

- 45 Lupasol® P (BASF Aktiengesellschaft, Polyethylenimin mit MG750000 g/mol)

## 13

## Beispiel 6: Immobilisierung von Polyethylenimin

Die in Beispiel 1 hergestellten Schaumstoffflocken wurden in einer 10%igen acetonischen Lupasol® WF Lösung 15 Minuten  
5 geschüttelt, dabei wurden pro Gramm Schaumstoff 25 ml der Lösung eingesetzt. Anschließend wurden die Schaumflocken abfiltriert, 16 Stunden bei 100°C getempert und nach dem Tempern mit destilliertem Wasser gewaschen.

## 10 Beispiel 7: Immobilisierung von Polyethylenimin

Die in Beispiel 1 hergestellten Schaumstoffflocken wurden in einer 27%igen acetonischen Lupasol® WF Lösung 15 Minuten  
15 geschüttelt, dabei wurden pro Gramm Schaumstoff 25 ml der Lösung eingesetzt. Anschließend wurden die Schaumflocken abfiltriert, 16 Stunden bei 100°C getempert und nach dem Tempern mit destilliertem Wasser gewaschen.

## Beispiel 8: Immobilisierung von Polyvinylamin

20

Die in Beispiel 1 hergestellten Schaumstoffflocken wurden in einer wässrigen Polyvinylaminlösungen (k-Wert = 88,9) 15 Minuten  
geschüttelt, dabei wurden pro Gramm Schaumstoff 25 ml der Polyvinylaminlösungen eingesetzt. Anschließend wurden die Schaum-  
25 flocken abfiltriert, 16 Stunden bei 100°C getempert und nach dem Tempern mit destilliertem Wasser gewaschen.

a) Konzentration der Polyvinylaminlösung: 6,5 %

b) Konzentration der Polyvinylaminlösung: 13 %

30

## Beispiel 9: Immobilisierung von Polyvinylamin

Die in Beispiel 1 hergestellten Schaumstoffflocken wurden in einer wässrigen Polyvinylaminlösungen (k-Wert =162) 15 Minuten  
35 geschüttelt, dabei wurden pro Gramm Schaumstoff 25 ml der Polyvinylaminlösungen eingesetzt. Anschließend wurden die Schaumflocken abfiltriert, 16 Stunden bei 100°C getempert und nach dem Tempern mit destilliertem Wasser gewaschen.

40 a) Konzentration der Polyvinylaminlösung: 2,1 %

b) Konzentration der Polyvinylaminlösung: 4,2 %

## 14

## Beispiel 10: Einsatz der Schaumstoffe zur Schwermetallabreicherung

Die Eignung der in Beispiel 2 hergestellten Schaumstoffe zur Schwermetallabreicherung wurde exemplarisch anhand des Kupferbindevermögens quantifiziert, dazu wurden jeweils 2 g Schaumstoff in 100 ml Kupferlösung 2 Stunden geschüttelt. Die Kupferkonzentrationen der Ausgangslösung, sowie der Lösungen nach dem Kontakt mit den Schaumflocken wurden photometrisch mit Küvettentests der Fa. Dr. Lange bestimmt. Folgende Kupferabreicherungen wurden erhalten.

Schaumstoff aus Beispiel 2a) 43,7 mg Cu  
 Schaumstoff aus Beispiel 2b) 47,0 mg Cu  
 Schaumstoff aus Beispiel 2c) 60,8 mg Cu

15

## Beispiel 11: Einsatz der Schaumstoffe zur Schwermetallabreicherung

Die Eignung der in den Beispielen 3 und 4 hergestellten Schaumstoffe zur Schwermetallabreicherung wurde exemplarisch anhand des Kupferbindevermögens quantifiziert, dazu wurden jeweils 1 g Schaumstoff in 100 ml Kupferlösung 2 Stunden geschüttelt. Die Kupferkonzentrationen der Ausgangslösung, sowie der Lösungen nach dem Kontakt mit den Schaumflocken wurden photometrisch mit Küvettentests der Fa. Dr. Lange bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

25

Tabelle 2: Vergleich der Kupferabreicherungen der in den Beispielen 3 und 4 hergestellten Schaumstoffe

	Schaumstoff aus Beispiel 3	Schaumstoff aus Beispiel 4
Kupferangebot:	gebundenes Kupfer:	gebundenes Kupfer:
49 mg/gSchaum	45,5 mg/gSchaum	43,8 mg/gSchaum
101 mg/gSchaum	73,7 mg/gSchaum	70,1 mg/gSchaum
201 mg/gSchaum	84,3 mg/gSchaum	146,2 mg/gSchaum
299 mg/gSchaum	94,6 mg/gSchaum	178,4 mg/gSchaum

35

## Beispiel 12: Einsatz der Schaumstoffe zur Schwermetallabreicherung

Die Eignung der in den Beispielen 3 und 5 hergestellten Schaumstoffe zur Schwermetallabreicherung wurde exemplarisch anhand des Kupferbindevermögens quantifiziert, dazu wurden jeweils 1 g Schaumstoff in 100 ml Kupferlösung 2 Stunden geschüttelt. Die Kupferkonzentrationen der Ausgangslösung, sowie der Lösungen nach dem Kontakt mit den Schaumflocken wurden photometrisch mit Küvettentests der Fa. Dr. Lange bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

45



## 15

Tabelle 3: Vergleich der Kupferabreicherungen der in den Beispielen 3 und 5 hergestellten Schaumstoffe

		Schaumstoff aus Beispiel 3	Schaumstoff aus Beispiel 5
5	Kupferangebot:	gebundenes Kupfer:	gebundenes Kupfer:
	49 mg/gSchaum	45,5 mg/gSchaum	44,0 mg/gSchaum
	101 mg/gSchaum	73,7 mg/gSchaum	82,0 mg/gSchaum
	201 mg/gSchaum	84,3 mg/gSchaum	129,4 mg/gSchaum
	299 mg/gSchaum	94,6 mg/gSchaum	132,8 mg/gSchaum
10	399 mg/gSchaum	94,6 mg/gSchaum	136,4 mg/gSchaum

Beispiel 13: Einsatz der Schaumstoffe zur Schwermetallabreicherung

Die Eignung der in den Beispielen 4, 6 und 7 hergestellten  
 15 Schaumstoffe zur Schwermetallabreicherung wurde exemplarisch  
 anhand des Kupferbindevermögens quantifiziert, dazu wurden  
 jeweils 1 g Schaumstoff in 100 ml Kupferlösung 2 Stunden  
 geschüttelt. Die Kupferkonzentrationen der Ausgangslösung,  
 sowie der Lösungen nach dem Kontakt mit den Schaumflocken  
 20 wurden photometrisch mit Küvettentests der Fa. Dr. Lange  
 bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4: Vergleich der Kupferabreicherungen der in den Beispielen 3 und 5 hergestellten Schaumstoffe

25	Konzentration der Lösung	Schaumstoff aus Beispiel 6	Schaumstoff aus Beispiel 4	Schaumstoff aus Beispiel 7
	Kupferangebot:	gebundenes Kupfer:	gebundenes Kupfer:	gebundenes Kupfer:
	49 mg/gSchaum	33,5 mg/gSchaum	43,8 mg/gSchaum	44,0 mg/gSchaum
30	101 mg/gSchaum	55,6 mg/gSchaum	70,1 mg/gSchaum	71,5 mg/gSchaum
	201 mg/gSchaum	76,4 mg/gSchaum	146,2 mg/gSchaum	142,3 mg/gSchaum
	299 mg/gSchaum		178,4 mg/gSchaum	211,4 mg/gSchaum
	399 mg/gSchaum			239,0 mg/gSchaum
	499 mg/gSchaum			258,0 mg/gSchaum

35 Beispiel 14: Einsatz der Schaumstoffe zur Schwermetallabreicherung

Zur Bestimmung der Kinetik der Schwermetallabreicherung, die  
 exemplarisch anhand der Kupferabreicherung quantifiziert wurde,  
 wurden 0,1 g des in Beispiel 4 hergestellten Schaumstoffs in  
 40 100 ml einer 250 ppm Kupferlösung variable Zeiten geschüttelt.  
 Die Kupferkonzentrationen der Ausgangslösung, sowie der Lösungen  
 nach dem Kontakt mit den Schaumflocken wurden photometrisch mit  
 Küvettentests der Fa. Dr. Lange bestimmt. Die Ergebnisse sind in  
 45 Tabelle 5 zusammengefasst.

## 16

Tabelle 5: Kinetik der Kupferabreicherungen mit dem in Beispiel 4 hergestellten Schaumstoff

5	Kontaktzeit	Kupferkonzentration der Lösung
	Ausgangskonzentration	245 ppm
10	t = 5 min.	203 ppm
	t = 15 min.	195 ppm
	t = 30 min.	184 ppm
	t = 60 min.	172 ppm
	t = 240 min.	138 ppm
	t = 1440 min.	137 ppm

Beispiel 15: Einsatz der Schaumstoffe zur Schwermetallabreicherung

15 In Beispiel 7 hergestellte Schaumflocken wurden zur Abreicherung verschiedener Schwermetalle eingesetzt. Dazu wurden jeweils 1 g Schaumflocken in 100 ml einer 3000 ppm Schwermetallhaltigen Lösung zwei Stunden geschüttelt. Die Schwermetallkonzentrationen der Ausgangslösung, sowie der Lösungen nach dem Kontakt mit den Schaumflocken wurden mittels Atomadsorptionsspektroskopie bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6: Abreicherung verschiedener Schwermetalle durch den in Beispiel 7 hergestellten Schaumstoff

30	Schwermetall	Ausgangskonzentration	in der Lösung verblieben	abgereichert mg/gSchaum
	Nickel (II)	3300 mg/l	2500 mg/l	80,0 mg/gSchaum
	Eisen (III)	2800 mg/l	2500 mg/l	30,0 mg/gSchaum
	Blei (II)	2900 mg/l	185 mg/l	271,5 mg/gSchaum
	Kupfer (II)	2990 mg/l	876 mg/l	211,4 mg/gSchaum
	Zink (II)	2800 mg/l	1600 mg/l	120,0 mg/gSchaum
	Quecksilber (II)	3000 mg/l	34 mg/l	296,6 mg/gSchaum

35 Beispiel 16: Regenerierung der Schaumstoffe

15 g, nach Beispiel 5 hergestellte, Schaumflocken wurden in 375 ml einer 2000 ppm Kupferchloridlösung 30 Minuten geschüttelt. Anschließend wurde die überstehende Kupferlösung abfiltriert, die Schaumflocken wurden mit 0,5 n Salzsäure regeneriert. Durch erneutes Schütteln in 375 ml einer 2000 ppm Kupferchloridlösung (30 Minuten) wurden die Schaumflocken wieder beladen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

## 17

Tabelle 7: Abgereicherte Kupferionen

	Durchgang	Abgereicherte Kupferionen mg/gSchaum
5	1	32,3
	2	22,8
	3	23,4
	4	22,7
	5	22,9
10	6	22,2
	7	22,4
	8	23,2
	9	23,6
	10	24,7
15	11	22,8
	12	23,2
	13	23,4
	14	23,7
	15	24,3
20	16	23,7
	17	22,5
	18	22,8
	19	23,4

Beispiel 17: Einsatz der Schaumstoffe zur Papierabwasserreinigung

- 25 Nach den Beispielen 7 und 9 b hergestellte Schaumstoffflocken wurden zur Reinigung eines Originalabwassers einer Papierfabrik eingesetzt. Dazu wurden variable Mengen des Schaumstoffs in 50 ml des Abwassers 30 Minuten geschüttelt. Die Qualität der Reinigung wurde photometrisch über die Reduktion der Extinktion bei einer
- 30 Wellenlänge von 297 nm bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8: Reduktion der Extinktion eines Abwassers der Papierherstellung

35

	Schaumstoff, g/50 ml	Extinktion ( $\lambda=297$ nm), % Schaumstoff aus Beispiel 7	Extinktion ( $\lambda=297$ nm), % Schaumstoff aus Beispiel 9b
40	Ausgangslösung	100	100
	0,05 g	85,4	95,3
	0,1 g	55,5	92,0
	0,2 g	26,3	79,9
	0,3 g	23,9	63,3
	0,5 g	27,2	15,0

45

## 18

## Beispiel 18: Einsatz der Schaumstoffe zur Farbstoffabreicherung

Im Abwasser einer Färberei befinden sich hauptsächlich hydrolisierte Farbstoffe, daher wurde der Reaktivfarbstoff 5 Remazol® Rot 198 (Fa. Dystar) vorab in 0,01N Natronlauge gelöst und anschließend im Wasserbad bei 60 bis 70°C ca. 3 Stunden hydrolisiert.

Zur Abreicherung des Farbstoffs wurden anschließend 1 g Schaum- 10 stoffflocken aus Beispiel 7 mit 50 ml Farbstofflösung 5 Stunden geschüttelt, die Farbstoffkonzentration der Lösung wurde photometrisch am Absorptionsmaximum bestimmt. Die Kalibrierung erfolgte mit hydrolisierten Farbstoffen bei gleicher Proben- 15 verschiedenen pH-Werten sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9: Reduktion der Konzentration an dem Reaktivfarbstoff Remazol Rot 198

20

Farbstoffangebot mg/gSchaum	abgereicherter Farbstoff mg/gSchaum		
	pH = 10	pH = 7	pH = 5
25	22	22	23
50	47	47	48
125	115	115	119
25 200	170	171	185

25

## Beispiel 19: Einsatz der Schaumstoffe zur Farbstoffabreicherung

30 Im Abwasser einer Färberei befinden sich hauptsächlich hydrolisierte Farbstoffe, daher wurde der Reaktivfarbstoff Procion Blue MX-R (Fluka, CAS: 13324-20-4) vorab in 0,01N Natronlauge gelöst und anschließend im Wasserbad bei 60 bis 70°C ca. 3 Stunden hydrolisiert.

35

Zur Abreicherung des Farbstoffs wurden anschließend 1 g Schaum- stoffflocken aus Beispiel 7 mit 50 ml Farbstofflösung 6 Stunden geschüttelt, die Farbstoffkonzentration der Lösung wurde photometrisch am Absorptionsmaximum bestimmt. Die Kalibrierung 40 erfolgte mit hydrolisierten Farbstoffen bei gleicher Probenbe- handlung. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

45

## 19

Tabelle 10: Reduktion der Konzentration an dem Reaktivfarbstoff Procion Blue MX-R

5	Farbstoffangebot	abgereicherter Farbstoff
	mg/gSchaum	mg/gSchaum
	25	25
	50	50
	120	99
	200	198

10

Beispiel 20: Einsatz der Schaumstoffe zur Schwermetallabreicherung

Die Eignung der in den Beispielen 8 und 9 hergestellten Schaumstoffe zur Schwermetallabreicherung wurde anhand ihres Kupfer-  
 15 bindevermögens quantifiziert. Dazu wurde jeweils 1 g Schaumstoff in 100 ml Kupferlösung 2 Stunden geschüttelt. Die Kupferkonzentrationen der Ausgangslösung, sowie der Lösungen nach dem Kontakt mit den Schaumflocken wurden photometrisch mit Küvettentests der Fa. Dr. Lange bestimmt. Die Ergebnisse sind  
 20 in Tabelle 11 zusammengefasst.

Tabelle 11: Vergleich der Kupferabreicherungen durch die in den Beispielen 8 und 9 hergestellten Schaumstoffe

25	Kupferangebot	gebundenes Kupfer			
		Beispiel 8a	Beispiel 8b	Beispiel 9a	Beispiel 9b
	50 mg/gSchaum	27,9 mg/gSchaum	28,5 mg/gSchaum		
	99 mg/gSchaum	35,2 mg/gSchaum	62,1 mg/gSchaum	27,5 mg/gSchaum	59,6 mg/gSchaum
	199 mg/gSchaum	46,1 mg/gSchaum	102,3 mg/gSchaum	36,0 mg/gSchaum	74,3 mg/gSchaum
	299 mg/gSchaum	48,7 mg/gSchaum	113,4 mg/gSchaum	47,0 mg/gSchaum	85,4 mg/gSchaum
30	401 mg/gSchaum		138,0 mg/gSchaum	52,0 mg/gSchaum	100,1 mg/gSchaum
	499 mg/gSchaum		144,1 mg/gSchaum	53,0 mg/gSchaum	101,0 mg/gSchaum

Die Beispiele 21 bis 31 betreffen die Verwendung der erfindungs-  
 35 gemäßen Schaumstoffe zur Adsorption von Geruchsstoffen.

Zu der erfindungsgemäßen Adsorption von Geruchsstoffen wurden verschiedene, ggf. modifizierte Polyurethanschaumstoffe hergestellt und eingesetzt. Die Geruchsstoffe wurden durch saure  
 40 Geruchsstoffe, wie beispielsweise Essigsäure simuliert. Die Adsorption der Modellverbindungen erfolgte in einem 560 l fassenden Klimaschrank bei 25°C. Innerhalb des Klimaschranks wurden Konzentrationen von ca. 140 bis 160 ppm V/V (V/V = Volumen bezogene Konzentrationen) an Modellsubstanz eingestellt. Nach der  
 45 Schaumstoffzugabe wurde die Abnahme der Konzentration mittels Gaschromatographie bestimmt. Bei den Lupranolen handelt es sich um verschiedene Polyetherole, die mit unterschiedlichen Startern

## 20

hergestellt wurden und sich in der Ethylenoxid/Propylenoxid-Menge unterscheiden, bei den Lupranaten handelt es sich um verschiedenen Produkte auf MDI-Basis.

## 5 Beispiel 21

Herstellung eines aromatischen Polyurethan-Weichschaumstoffes, nachfolgend bezeichnet als Vergleichssystem 1, durch intensives Vermischen von 105,2 g A-Komponente mit 100 g B-Komponente (Index 100) mit Hilfe eines Rührers bei einer Drehzahl von 1250 U/min und Überführen des aufschäumenden Gemisches in ein Kunststoffgefäß mit 5 l Volumen, wobei sich die Komponenten folgendermaßen aufbauen:

## 15 Polyol-Komponente:

- 97,0 Teile Lupranol 2040<sup>®</sup> (BASF Aktiengesellschaft)
- 3,0 Teile Lupranol 2047<sup>®</sup> (BASF Aktiengesellschaft)
- 3,3 Teile Wasser
- 20 0,6 Teile Lupragen N 107<sup>®</sup> (BASF Aktiengesellschaft)
- 0,8 Teile Aminopropylimidazol
- 0,5 Teile Tegostab B 8631<sup>®</sup> (Goldschmidt)

## B-Komponente:

- 25 42 Teile Lupranat M 20 W<sup>®</sup>
- 11 Teile Lupranat MES<sup>®</sup>
- 47 Teile Lupranat MI<sup>®</sup>

## Beispiel 22

30

Herstellung eines aromatischen Polyurethan-Weichschaumstoffes, nachfolgend bezeichnet als Vergleichssystem 2, durch intensives Vermischen von 115,24 g A-Komponente mit 100 g B-Komponente (Index 100) mit Hilfe eines Rührers bei einer Drehzahl von 1250 U/min und Überführen des aufschäumenden Gemisches in ein Kunststoffgefäß mit 5 l Volumen, wobei sich die Komponenten folgendermaßen aufbauen:

## Polyol-Komponente:

- 40 95 Teile Lupranol 2045<sup>®</sup> (BASF Aktiengesellschaft)
- 5 Teile Lupranol 2047<sup>®</sup> (BASF Aktiengesellschaft)
- 10,71 Teile Lupranol 2030<sup>®</sup> (BASF Aktiengesellschaft)
- 3,45 Teile Wasser
- 0,48 Teile Lupragen N 201<sup>®</sup> (BASF Aktiengesellschaft)
- 45 0,13 Teile Lupragen N 206<sup>®</sup> (BASF Aktiengesellschaft)
- 0,37 Teile Tetramethylhexamethyldiamin (BASF Aktiengesellschaft)

## 21

0,1 Teile Tegostab B 8680® (Goldschmidt)

B-Komponente:

75 Teile Lupranat M 20 W®

5 25 Teile Lupranat MP 111®

Beispiel 23

Herstellung eines aliphatischen Polyurethan-Weichschaumstoffes,  
10 nachfolgend bezeichnet als Vergleichssystem 3, durch intensives  
Vermischen von 110 g A-Komponente mit 100 g B-Komponente (Index  
110) mit Hilfe eines Rührers bei einer Drehzahl von 1250 U/min  
und Überführen des aufschäumenden Gemisches in ein Kunststoff-  
gefäß mit 5 l Volumen, wobei sich die Komponenten folgendermaßen  
15 aufbauen:

Polyol-Komponente:

56 Teile Lupranol 2042® (BASF Aktiengesellschaft)

35 Teile Lupranol 2045® (BASF Aktiengesellschaft)

20 2 Teile Wasser

3 Teile Lupragen N 209® (BASF Aktiengesellschaft)

2 Teile Lupragen N 201® (BASF Aktiengesellschaft)

1 Teil Lupragen N 206® (BASF Aktiengesellschaft)

1 Teil Kosmos 29® (Goldschmidt)

25 1 Teil Tegostab B 8680® (BASF Aktiengesellschaft)

B-Komponente:

100 Teile Basonat HI 100® (BASF Aktiengesellschaft)

30 Beispiel 24

Zur Modifizierung der Polyurethanschaumstoffe der Beispiele 1 bis  
3 wurden die Schaumstoffe mit einer ethanolischen KOH-Lösung  
(KOH-Gehalt = 5 %) getränkt und anschließend bei 100°C getempert.

35

Beispiel 25

Zur Modifizierung der Polyurethanschaumstoffe der Beispiele 1 bis  
3 wurden die Schaumstoffe mit einer acetonischen 5%igen Poly-  
40 ethyleniminlösung getränkt und anschließend bei 100°C getempert.

Beispiel 26

Aus dem in Beispiel 2) hergestellten Schaumstoff wurde eine  
45 Platte der Maße 20\*30\*1 cm<sup>3</sup> herausgeschnitten. Diese wurde  
anschließend in einen 560 l fassenden Klimaschrank eingebracht,  
in dem zuvor eine Essigsäurekonzentration von ca. 140 bis 160 ppm

## 22

V/V eingestellt wurde (V/V = Volumen bezogene Konzentrationen). Die Abnahme der Essigsäurekonzentrationen wurde alle fünf Minuten mit einem Gaschromatograph verfolgt und ist in Figur 1 graphisch dargestellt. Zum Vergleich sind die durch Basotect® (Melamin-  
5 Formaldehydschaumstoff der BASF Aktiengesellschaft) und einen offenzelligen Polystyrolschaumstoff erhaltenen Essigsäurekonzentrationen in Abhängigkeit von der Zeit gezeigt.

## Beispiel 27

10

Aus den in den Beispielen 1), 2) und 3) hergestellten Schaumstoffen wurden jeweils Platten der Maße 20\*30\*1 cm<sup>3</sup> herausgeschnitten. Diese wurden anschließend in einen 560 l fassenden Klimaschrank eingebracht, in dem zuvor eine Essigsäurekonzentration von ca. 140 bis 160 ppm V/V eingestellt wurde (V/V = Volumen  
15 bezogene Konzentrationen). Die Abnahme der Essigsäurekonzentrationen wurde alle fünf Minuten mit einem Gaschromatograph verfolgt und ist in Figur 2 graphisch dargestellt.

## 20 Beispiel 28

Aus den in Beispiel 1) hergestellten aromatischen Polyurethanschaumstoff wurden zwei Platten der Maße 20\*30\*1 cm<sup>3</sup> herausgeschnitten. Eine dieser Platten wurde zusätzlich wie in Beispiel 4) beschrieben behandelt. Die Ergebnisse in Figur 3 zeigen  
25 vergleichend die gaschromatographisch verfolgte Abnahme der Essigsäurekonzentration für den modifizierten und den unmodifizierten Schaumstoff. Für den Zeitpunkt  $t = 0$  wurde die Essigsäurekonzentration auf 100 % gesetzt.

30

## Beispiel 29

Aus den in Beispiel 3) hergestellten aliphatischen Polyurethanschaumstoff wurden zwei Platten der Maße 20\*30\*1 cm<sup>3</sup> herausgeschnitten. Eine dieser Platten wurde zusätzlich wie in Beispiel 4) beschrieben behandelt. Die Ergebnisse in Figur 4 zeigen  
35 vergleichend die gaschromatographisch verfolgte Abnahme der Essigsäurekonzentration für den modifizierten und den unmodifizierten Schaumstoff.

40

## Beispiel 30

Aus den in Beispiel 1) hergestellten aromatischen Polyurethanschaumstoff wurden zwei Platten der Maße 20\*30\*1 cm<sup>3</sup> herausgeschnitten. Eine dieser Platten wurde zusätzlich wie in Beispiel 5) beschrieben behandelt. Die Ergebnisse in Figur 5 zeigen  
45 vergleichend die gaschromatographisch verfolgte Abnahme der



## 23

Essigsäurekonzentration für den modifizierten und den unmodifizierten Schaumstoff.

## Beispiel 31

5

Aus den in Beispiel 1) hergestellten aromatischen Polyurethanschaumstoff wurden Platten verschiedener Maße herausgeschnitten, die Platten wurden wie in Beispiel 5) beschrieben behandelt.

Die Ergebnisse in Figur 6 zeigen vergleichend die gaschromato-  
10 graphisch verfolgte Abnahme der Essigsäurekonzentration für die modifizierten Schaumstoffpads unterschiedlicher Dimension.

15

20

25

30

35

40

45

## Patentansprüche

1. Polyurethanschaumstoffe, enthaltend
- 5
- (i) Ethylenimin, Polyethylenimin, Polyvinylamin, Polyvinylamin-Copolymere, carboxymethylierte Polyethylenimine, phosphonomethylierte Polyethylenimine, quarternisierte Polyethylenimine und/oder dithiocarbamatisierte Polyethylenimine oder
- 10
- (ii) Alkali- und/oder Erdalkalihydroxide oder
- ein Gemisch aus (i) und (ii).
- 15
2. Polyurethanschaumstoffe gemäß Anspruch 1, enthaltend (i) kovalent gebunden an das Polymere des Schaumstoffes
3. Polyurethanschaumstoffe nach Anspruch 1, enthaltend als
- 20 Alkali- und/oder Erdalkalihydroxide (ii) Natriumhydroxid und/oder Kaliumhydroxid.
4. Polyurethanschaumstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 3, enthaltend 0,1 bis 80 Gew.-% an (i) und/oder (ii), bezogen auf das Gewicht des Schaumstoffs.
- 25
5. Verwendung von Polyurethanschaumstoffen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Adsorption von Verbindungen, bevorzugt von Geruchsstoffen, Schwermetallionen und/oder Farbstoffen.
- 30
6. Verwendung von Polyurethanschaumstoffen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Herstellung von Formkörpern.
- 35 7. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschaumstoffen durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanaten reaktiven Wasserstoffatomen, dadurch gekennzeichnet, dass man
- (i) Ethylenimin, Polyethylenimin, Polyvinylamin, Polyvinylamin-Copolymere, carboxymethylierte Polyethylenimine, phosphonomethylierte Polyethylenimine, quarternisierte Polyethylenimine und/oder dithiocarbamatisierte Polyethylenimine oder
- 40
- 45

Zeichn.

## 25

(ii) Alkali- und/oder Erdalkalihydroxide  
oder ein Gemisch aus (i) und (ii)

auf die Oberfläche des Schaumstoffs aufbringt.

5

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart von Verbindungen (i) und/oder (ii) durchführt.

10 9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man den Polyurethanschaumstoff nach seiner Herstellung mit den Verbindungen (i) oder Lösungen von den Verbindungen (ii) tränkt.

15

20

25

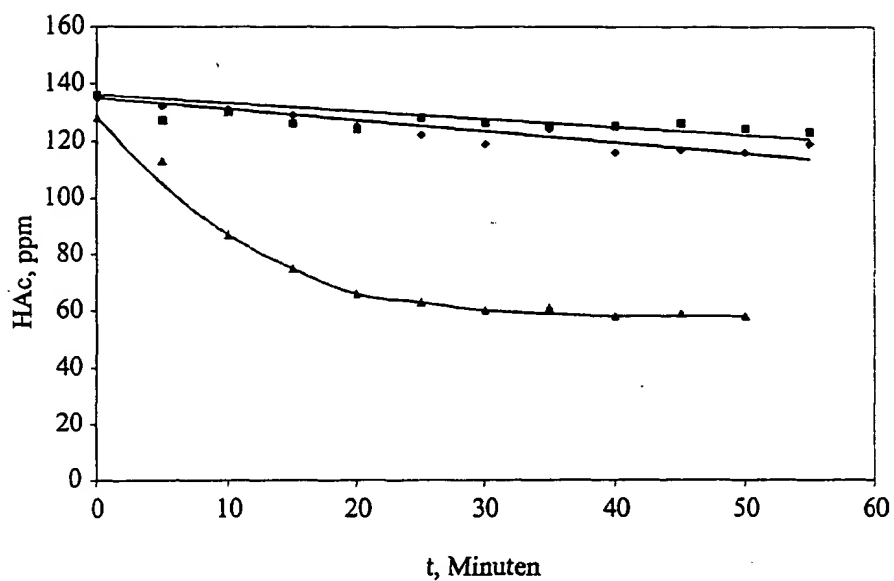
30

35

40

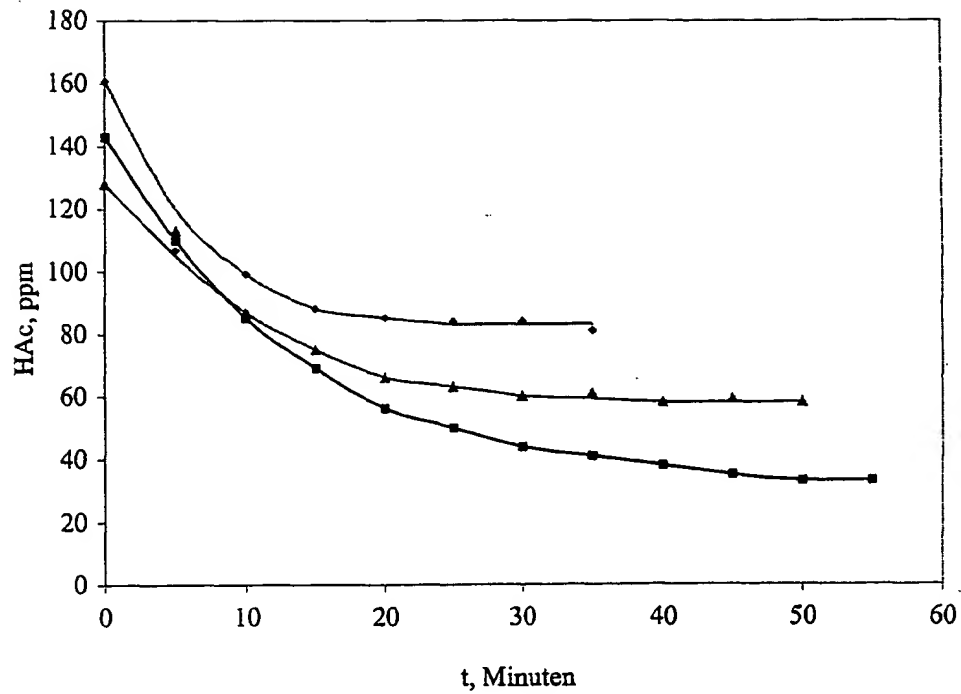
45

Fig. 1



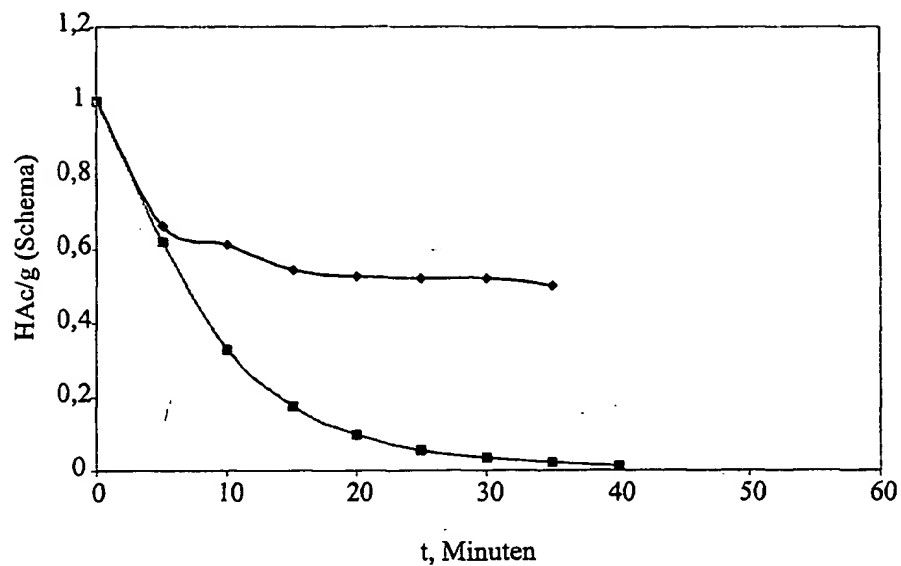
Abnahme der Essigsäurekonzentration (HAc) in Abhängigkeit von der Kontaktzeit für verschiedene Schaumstoffe (■ = Basotect, ◆ = offenzelliger Polystyrolschaumstoff, ▲ = Polyurethanschaumstoff)

Fig. 2



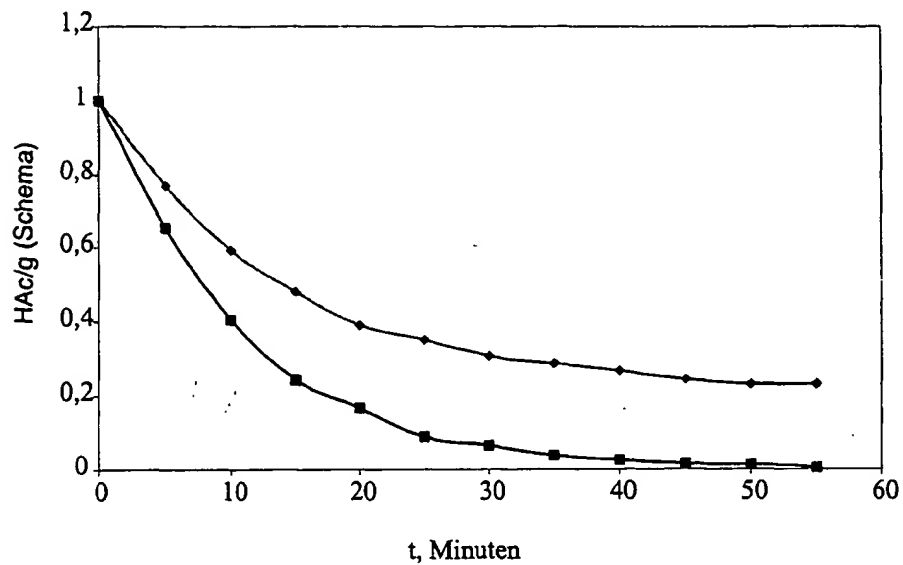
Abnahme der Essigsäurekonzentration (HAc) in Abhängigkeit von der Kontaktzeit für verschiedene Schaumstoffe (♦ = Polyurethanschaumstoff nach Beispiel 1, ▲ = Polyurethanschaumstoff nach Beispiel 2, ■ = Polyurethanschaumstoff nach Beispiel 3)

Fig. 3



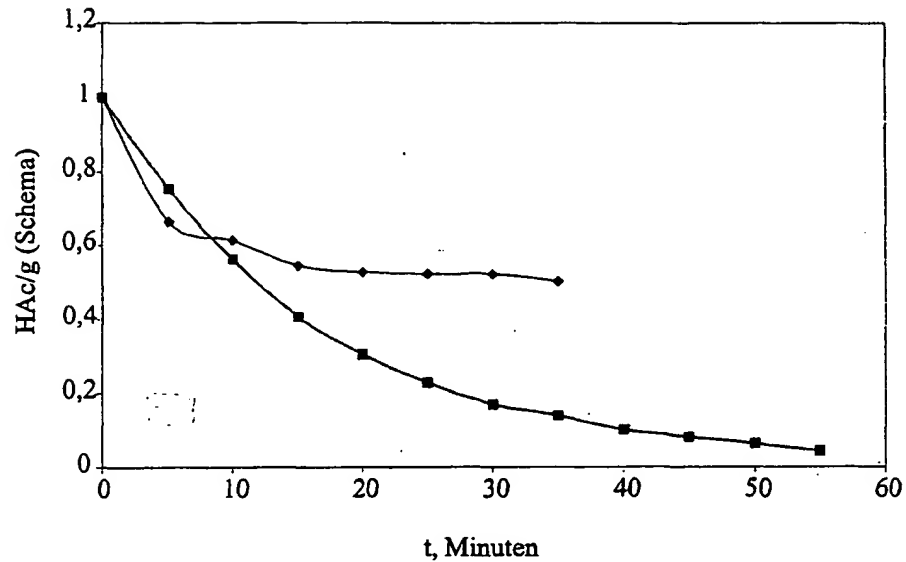
Abnahme der Essigsäurekonzentration (HAc) in Abhängigkeit von der Kontaktzeit für einen unmodifizierten Polyurethanschaumstoff und einen nach Beispiel 4 modifizierten Schaumstoff (■ = modifizierter Polyurethanschaumstoff, ◆ = nicht modifizierter Polyurethanschaumstoff)

Fig. 4



Abnahme der Essigsäurekonzentration (HAc) in Abhängigkeit von der Kontaktzeit für einen unmodifizierten Polyurethanschaumstoff und einen nach Beispiel 4 modifizierten Schaumstoff (■ = modifizierter Polyurethanschaumstoff, ◆ = nicht modifizierter Polyurethanschaumstoff)

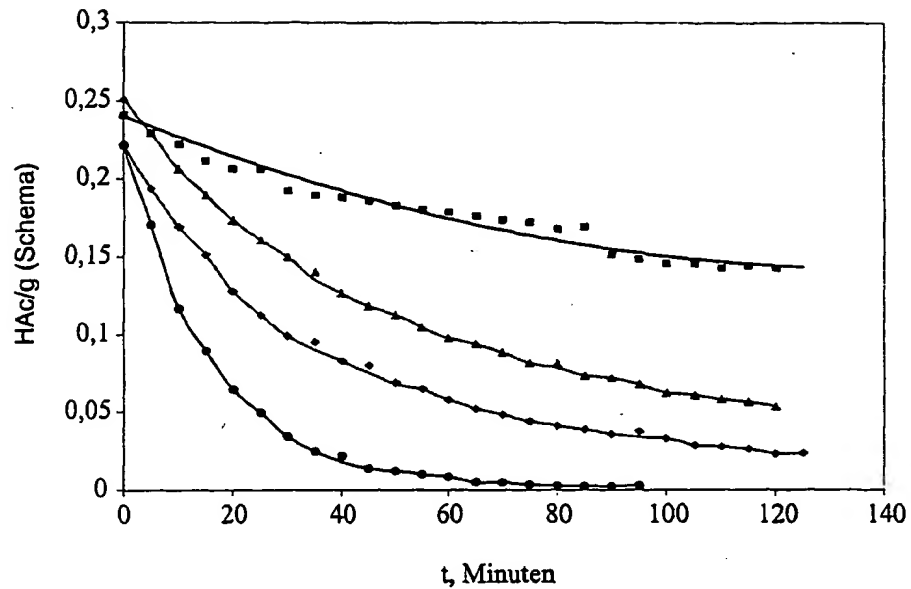
Fig. 5



Abnahme der Essigsäurekonzentration (HAc) in Abhängigkeit von der Kontaktzeit für einen unmodifizierten Polyurethanschaumstoff und einen nach Beispiel 5 modifizierten Schaumstoff (■ = modifizierter Polyurethanschaumstoff, ◆ = nicht modifizierter Polyurethanschaumstoff)



Fig. 6



Abnahme der Essigsäurekonzentration (HAc) in Abhängigkeit von der Kontaktzeit für verschieden große nach Beispiel 6 modifizierte Schaumstoffe (■ = Volumen des Schaumpads = 37,5 cm<sup>3</sup>, ◆ = Volumen des Schaumpads = 75 cm<sup>3</sup>, ▲ = Volumen des Schaumpads = 150 cm<sup>3</sup>, ● = Volumen des Schaumpads = 300 cm<sup>3</sup>)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In ional Application No

PCT/EP 01/00791

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/83 C08K3/22 C08L75/04 C08J9/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C08K C08L C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 94 00237 A (UNIV MONASH ;LAWSON FRANK (AU); JAY WILLIAM HAROLD (AU)) 6 January 1994 (1994-01-06) page 5, line 15 -page 6, line 1; claims 1,2,6,28; examples 1,3	1,4-9
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199109 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 1991-061442 XP002168396 & JP 03 009950 A (NIPPON KAYAKU KK), 17 January 1991 (1991-01-17) cited in the application abstract	1,3,5,6

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&amp;\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 May 2001

Date of mailing of the international search report

11/06/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Angiolini, D

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/00791

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9400237	A	06-01-1994	AT 170427 T 15-09-1998
		AU 664760 B 30-11-1995	
		AU 4300093 A 24-01-1994	
		CA 2138760 A 06-01-1994	
		DE 69320813 D 08-10-1998	
		EP 0647160 A 12-04-1995	
		JP 7508456 T 21-09-1995	
		NZ 252953 A 28-10-1996	
		ZA 9304593 A 01-02-1994	
JP 3009950	A	17-01-1991	NONE

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In nationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/00791

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G18/83 C08K3/22 C08L75/04 C08J9/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C08K C08L C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 94 00237 A (UNIV MONASH ;LAWSON FRANK (AU); JAY WILLIAM HAROLD (AU)) 6. Januar 1994 (1994-01-06) Seite 5, Zeile 15 -Seite 6, Zeile 1; Ansprüche 1,2,6,28; Beispiele 1,3 ---	1,4-9
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199109 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 1991-061442 XP002168396 & JP 03 009950 A (NIPPON KAYAKU KK), 17. Januar 1991 (1991-01-17) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung -----	1,3,5,6

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. Mai 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

11/06/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Angiolini, D

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/00791

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9400237 A	06-01-1994	AT 170427 T	15-09-1998
		AU 664760 B	30-11-1995
		AU 4300093 A	24-01-1994
		CA 2138760 A	06-01-1994
		DE 69320813 D	08-10-1998
		EP 0647160 A	12-04-1995
		JP 7508456 T	21-09-1995
		NZ 252953 A	28-10-1996
		ZA 9304593 A	01-02-1994
JP 3009950 A	17-01-1991	KEINE	

**BASF****BASF Aktiengesellschaft**

67056 Ludwigshafen  
Telefon + 4962160-0  
Telefax + 4962160 4 26 25 (Zentrale)  
Telex 4 64 99-0 bas d

Date 09/19/2001

Number of pages 18

**Telefax from**

Dr. H. Schäfer

Code GKF/E

Phone +49 621 60 43413

Telefax +49 621 60 20313

e-Mail harald.schaefer@basf-ag.de

**To**

Mr. Andrew Baker

Address Paragon

Phone 0001 678 969 5136

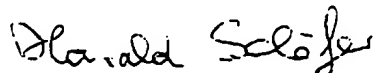
Telefax 0001 678 969 4968

**Translation of WO 01 / 55242**

Dear Andrew,

please find attached the translation of priority document DE 10003156. For the composition see examples of WO 01/55242.

Sincerely



Harald Schäfer

## Polyurethane foams

The invention relates to polyurethane foams, for example  
5 flexible, semirigid or rigid foams, preferably open-celled foams,  
preferably hydrophilic foams, comprising (i) ethylenimine,  
polyethylenimine, polyvinylamine, carboxymethylated  
polyethylenimines, phosphonomethylated polyethylenimines,  
quaternized polyethylenimines and/or dithiocarbamitized  
10 polyethylenimines, their use and processes for producing them.

The production of polyurethane foams, hereinafter also referred  
to as PUR foams, by reacting polyisocyanates with compounds  
having at least two reactive hydrogen atoms has been known for a  
15 long time and has been described many times.

Owing to the advantageous properties of PUR foams, for example in  
respect of their low abrasion and their chemical resistance,  
these foams are in principle very suitable as support materials  
20 for active compounds. The application of polymers to supports  
offers the advantages of heterogeneous reactions for both  
physical and chemical processes compared to unsupported  
processes. These advantages include, for example, the ready  
removal and recovery of compounds, e.g. by simple filtration or  
25 regeneration, recycling and the possibility of use in continuous  
flow processes and also high effectiveness due to the large  
surface area of the support material. Complexing agents are  
frequently used as supported active compounds

30 Thus, WO 95/18159 describes the production of an ion exchange  
material based on a polyurethane foam, in which the ion exchange  
material is either added initially to the starting materials for  
producing the foam or is subsequently polymerized onto the foam.  
As ion exchange material, mention is made of many polymers  
35 including polystyrene-polyethylenimine. The use of a  
polystyrene-polyethylenimine has two disadvantages. Firstly, the  
polyethylenimine has to be first of all bound to the polystyrene  
in an additional process step. Secondly, the effective amount of  
active compound introduced is lower than in the case of direct  
40 use of polyethylenimine because of the polystyrene which is not  
suitable as active compound.

It is an object of the present invention to develop polymers  
having excellent adsorption capabilities for various compounds,  
45 in particular for heavy metal ions.

0050/51117

We have found that this object is achieved by the polyurethane foams described at the outset, which preferably comprise (i) covalently bound to the polymer of the foam.

5 As complexing agents, i.e. compounds (i), use is made according to the present invention of ethylenimine, polyethylenimine, polyvinylamine, carboxymethylated polyethylenimines, phosphonomethylated polyethylenimines, quaternized polyethylenimines and/or dithiocarbamitized polyethylenimines.

10

Examples of suitable compounds are: ethylenimine, polyethylenimines having a molecular weight range from 500 to 30,000 g/mol, carboxymethylated polyethylenimines having a molecular weight range from 1000 to 50,000 g/mol.

15 phosphonomethylated polyethylenimines having a molecular weight range from 1000 to 50,000 g/mol, quaternized polyethylenimines having a molecular weight range from 1000 to 50,000 g/mol, dithiocarbamitized polyethylenimines having a molecular weight range from 1000 to 50,000 g/mol, polyvinylamines.

20

As (i), preference is given to polyethylenimine, carboxymethylated polyethylenimine and/or polyvinylamine.

The adsorption capability for individual substances is controlled  
25 by the supported complexing agent (i). Polyurethane foams have been found to be particularly useful as support materials.

Apart from the adsorption of heavy metal ions, the foams produced are also suitable for the adsorption of anionic heavy metal  
30 complexes or anions. In addition, the foams can be used for the adsorption of organic molecules (e.g. aldehydes) or acidic gases.

The complexing agents (i) can be applied to the polyurethane foam by two different methods.

35

Firstly, the production of the polyurethane foam by reaction of polyisocyanates with compounds having at least two hydrogen atoms which are reactive toward isocyanates can be carried out in the presence of (i). However, the complexing agents (i) can also be  
40 reacted with isocyanate to form prepolymers, i.e. reaction products of the complexing agents and polyisocyanates which have free isocyanate groups at the end of the chain. Prepolymers and pseudoprepolymers and their preparation are generally known and have been described many times.

45



0050/51117

A second method is to impregnate the polyurethane foam with (i) after production of the foam. Treatment of the foam with the liquid complexing agent (i) or a solution of the solid or liquid complexing agent in a suitable solvent results in the foam being impregnated with (i). Suitable solvents are protic solvents, for example water, acetone, i-propanol or methyl ethyl ketone, or haloalkanes such as 1,2-dichloromethane. The solvent can subsequently be removed from the foam impregnated with the complexing agent. This can be achieved by simple application of a vacuum or by drying at up to 50°C. Thermal treatment at from 50 to 150°C for from 4 to 72 hours enables the complexing agents (i) to react with the foam and thus be covalently bound to it.

To achieve better immobilization of the complexing agent (i), the foam can be produced using an excess of isocyanate; in this case, the complexing agent can be fixed to the foam framework via remaining isocyanate groups.

The foam can also be impregnated beforehand with a dilute isocyanate solution. The foam which has been prepared in this way is then impregnated with the solution of complexing agent. Here too, the complexing agent can be bound to the foam via the isocyanate groups.

In a postimpregnation of the foams with solution of complexing agent, the absorption capacity of the foam is also dependent on the type and polarity of the solvent in which the active compound has been dissolved. Specifically when using acetone as preferred solvent for the compound (i), the capacity of the foam for (i) is increased.

The complexing agents (i) applied to the foam by impregnation can, if desired, be crosslinked on the foam in a further step. Examples of suitable crosslinkers are nonvolatile PEC bisglycidyl ethers or comparable functional compounds, or polycarboxylic acids. The temperatures required for crosslinking are 80°C for the ethers and from 120 to 130°C for the polycarboxylic acids.

The polyurethane foams of the present invention preferably contain from 0.1 to 50% by weight of (i), based on the weight of the foam.

The polyurethane foams of the present invention are preferably employed in the adsorption of heavy metal ions from liquids. However, the foams can also be used for the adsorption of anionic heavy metal complexes, anions, acidic compounds and organic

0050/51117

substances such as formaldehyde. The foams can likewise be used for gas scrubbing, for example as ozone filters in automobiles.

The metal ions, in particular heavy metal ions, which can be preferentially adsorbed by the polyurethane foams of the present invention are determined by the choice of supported complexing agent. Some heavy metals (particularly mercury and lead) are also adsorbed by the polyurethane foam, thus giving an additional increase in the removal. The supported complexing agents adsorb, in particular: copper, nickel, cobalt, cadmium, mercury, lead, chromium, manganese, iron, rhodium, silver, zinc.

Liquids from which the heavy metal ions can be adsorbed are in principle all liquids in which the ions are soluble and which do not destroy the polyurethane foam matrix. Particularly suitable liquids are water and polar or nonpolar, water-miscible organic solvents and also mixtures of the compounds mentioned. In the case of aqueous solutions, the proportion of organic solvents is preferably no greater than 30% by weight, based on the weight of the solution, since otherwise partial demixing can occur during adsorption and lead to problems during adsorption.

The liquid in which heavy metal ions are present is preferably brought into contact with the novel polyurethane foam comprising (i). The polyurethane foam can be introduced as geometric shaped bodies, e.g. as cubes or spheres, or in flocculated form into the liquid, stirred in this and removed again after adsorption, for example by means of filtration. In a further embodiment of the present invention, the polyurethane foam can, for example, be fixed in a tube or a cartridge and the liquid can be passed through this fixed foam. The foam can be fixed, for example, as a fixed bed in an ion exchange column. It has been found to be useful to install the comminuted foam as a filter bed and to pass the exchange solution through this filter.

Flocculated foams are well suited to the process of the present invention, since they have a particularly high accessible surface area.

The adsorption preferably takes place at a pH in the range from 2 to 12, more preferably from 4 to 10. Adjustment of the pH can be carried out by means of buffer solutions. In the case of precipitation of the metal hydroxides, these can likewise be physisorbed on the foam and thus be separated off. As buffers, it is possible to choose known buffer solutions for this pH range, e.g. a citrate buffer or a phosphate buffer.

0090/51117

After the exchange capacity of the polyurethane foams used according to the present invention has been exhausted, the metal ions concentrated thereon may be extracted by means of acids or complexing agents. After regeneration, the functionalized foam  
5 can be reused.

If regeneration of the foam is not possible or possible only with difficulty, the foam can be cheaply utilized thermally. The corresponding metals may be present as alloying constituent in  
10 blast furnace metals.

The adsorption of radioactive compounds, atoms or ions makes it possible to collect the radioactive constituents. The increase in volume concentration achieved in this way is of great economic  
15 advantage. The PUR foams which have adsorbed the pollutants can then be encased in concrete or permanently sealed. Final storage is then possible.

The adsorbent foams used according to the present invention can  
20 be used in a temperature range of preferably from  $>0^{\circ}\text{C}$  to  $110^{\circ}\text{C}$ ; at temperatures above  $90^{\circ}\text{C}$ , only a limited life may be expected.

Accordingly, preference is given to using the novel polyurethane foams for the adsorption of heavy metal ions from liquids.

25 The polyurethane foams of the present invention are preferably open-celled in order to ensure a very high surface area for contact between the complexing agent (1) and the liquid in which the metal ions to be adsorbed are present.

30 Furthermore, it is advantageous to make the polyurethane foams hydrophilic, as a result of which the foam can be optimally wetted with a liquid in which metal ions to be adsorbed are present. The hydrophilicity of the polyurethane foams can be  
35 increased, for example, by use of polyetherols having a high ethylene oxide content in the chain.

The polyurethane foams produced by the process of the present invention preferably have a density of from 10 to  $800\text{ kg/m}^3$ ,  
40 particularly preferably from 20 to  $700\text{ kg/m}^3$  and in particular from 40 to  $60\text{ kg/m}^3$ .

The production of polyurethane foams by reacting isocyanates, for example polyisocyanates, with compounds having at least two  
45 hydrogen atoms which are reactive toward isocyanates is generally known.

0050/51117

To produce the polyurethanes of the present invention, the isocyanates can be reacted with the compounds having at least two active hydrogen atoms in the presence of blowing agents and, if desired, catalysts and/or auxiliaries and/or additives. Here, the 5 compounds having at least two hydrogen atoms which are reactive toward isocyanate groups and the abovementioned blowing agents, catalysts and auxiliaries and/or additives are frequently combined to form a polyol component before the reaction and this is then brought into contact with the isocyanate component.

10

As regards the starting materials which are possible for carrying out the process of the present invention, i.e. the isocyanates, the compounds having at least two active hydrogen atoms, the blowing agents and, if desired, the catalysts and/or the 15 auxiliaries and/or additives, the following details may be provided:

As isocyanates, preferably polyisocyanates, particularly preferably diisocyanates, most preferably organic diisocyanates, 20 it is possible to use the customary and known (cyclo)aliphatic and aromatic polyisocyanates. Examples of aromatic polyisocyanates are tolylene 2,4- and 2,6-diisocyanate (TDI), diphenylmethane 4,4'-, 2,4'- and 2,2'-diisocyanate (MDI), polyphenylene-polymethylene polyisocyanates (crude MDI), 25 naphthylene 1,5-diisocyanate.

Examples of (cyclo)aliphatic diisocyanates or triisocyanates are tetramethylene 1,4-diisocyanate, hexamethylene 1,6-diisocyanate, isophorone diisocyanate, 2 methylpentamethylene diisocyanate, 30 2,2,4- or 2,4,4-trimethylhexamethylene 1,6-diisocyanate, 2-butyl-2-ethylpentamethylene diisocyanate, 1,4-diisocyanatocyclohexane, 3-isocyanatomethyl-1-methyl 1-isocyanatocyclohexane, isocyanatopropylcyclohexyl isocyanate, xylylene diisocyanate, 35 tetramethylxylylene diisocyanate, bis(4-isocyanatocyclohexyl)methane, lysine ester isocyanates, 1,3- or 1,4-bis(isocyanatomethyl)cyclohexane, 4-isocyanatomethyloctamethylene 1,8 diisocyanate and mixtures thereof or the oligoisocyanates or polyisocyanates prepared 40 therefrom.

The oligoisocyanates or polyisocyanates can be prepared from the abovementioned diisocyanates or triisocyanates or mixtures thereof by coupling by means of urethane, allophanate, urea, 45 biuret, uretdione, amide, isocyanurate, carbodiimide, uretonimine, oxadiazinetriene or iminooxadiazinedione structures.

10 SEP-2001 09:42

RASB AG WUX/D 0005

+49 521 5021925

S.08/18

0050/51117

The isocyanates mentioned can also be modified, for example by incorporation of carbodiimide groups. The polyisocyanates are also frequently used in the form of prepolymers. These are reaction products of the polyisocyanates mentioned with polyol components. Use is usually made of isocyanate prepolymers, i.e. reaction products of polyols and polyisocyanates which have free isocyanate groups at the end of the chain. The prepolymers and pseudoprepolymers and their preparation are generally known and have been described many times. In the process of the present invention, particular preference is given to using prepolymers having an NCO content in the range from 25 to 3.5% by weight.

In a preferred embodiment of the process of the present invention, MDI and/or crude MDI as well as biurets, isocyanurates and allophanates based on aliphatic isocyanates are used as isocyanate component.

As compounds having at least two active hydrogen atoms, preference is given to using polyester alcohols and particularly preferably polyetherols having a functionality of from 2 to 8, in particular from 2 to 4, preferably from 2 to 3, and a molecular weight in the range from 1000 to 8500 g/mol, preferably from 1000 to 6000. The compounds having at least two active hydrogen atoms also include chain extenders and crosslinkers which may be additionally used if desired. Chain extenders and crosslinkers are preferably 2- and 3-functional alcohols having molecular weights of less than 1000 g/mol, in particular in the range from 60 to 150. Examples are ethylene glycol, propylene glycol, diethylene glycol, dipropylene glycol, polyethylene glycol having a molecular weight of less than 1000, polypropylene glycol having a molecular weight of less than 1000 and/or 1,4 butanediol. Diamines can also be used as crosslinkers. If chain extenders and crosslinkers are used, their amount is preferably up to 5% by weight, based on the weight of the isocyanates.

As catalysts for producing the polyurethane foam of the present invention, it is possible to use customary and known polyurethane formation catalysts, for example organic tin compounds such as tin diacetate, tin dioctoate, dialkyltin dilaurate, and/or strongly basic amines such as triethylamine, pentamethyldiethylenetriamine, bis(dimethylaminoethyl) ether, 1,2-dimethylimidazole, dimethylcyclohexylamine, dimethylbenzylamine or preferably triethylenediamine. The catalysts are preferably used in an amount of from 0.01 to 5% by weight, preferably from 0.05 to 2% by weight, based on the weight of the isocyanates.

0050/91117

As blowing agent for producing the polyurethane foams, preference is given to using water which reacts with the isocyanate groups to liberate carbon dioxide. Together with or in place of water, it is also possible to use physically acting blowing agents, for example hydrocarbons such as n-pentane, isopentane or cyclopentane or halogenated hydrocarbons such as tetrafluoroethane, pentafluoropropane, heptafluoropropane, pentafluorobutane, hexafluorobutane or dichloromonofluoroethane, or acetals such as methylal. The amount of physical blowing agent is preferably in the range from 1 to 15% by weight, in particular from 1 to 10% by weight, and the amount of water is preferably in the range from 0.5 to 10% by weight, in particular from 1 to 5% by weight, based on the weight of the compounds having at least two active hydrogen atoms.

Auxiliaries and/or additives which can be used are, for example, surface-active substances, foam stabilizers, cell regulators, external and internal mold release agents, fillers, pigments, hydrolysis inhibitors and fungistatic and bacteriostatic substances.

In the production of the polyurethane foams of the present invention, the polyisocyanates and the compounds having at least two hydrogen atoms which are reactive toward isocyanate groups are preferably reacted in such amounts that the equivalence ratio of isocyanate groups to the sum of the active hydrogen atoms is 0.7 - 1.8:1, preferably 0.7 - 1.20:1.

The polyurethane foams are preferably produced by the one-shot method, for example with the aid of the high-pressure or low-pressure technique. The foams can be produced in open or closed metallic molds or by continuous application of the reaction mixture to conveyor belts for producing foam blocks.

It is particularly advantageous to employ the two-component process in which, as indicated above, a polyol component and an isocyanate component are prepared and foamed with one another. The components are preferably mixed at from 15 to 90°C, preferably from 20 to 60°C and particularly preferably from 20 to 35°C, and introduced into the mold or applied to the conveyor belt. The temperature in the mold is usually in the range from 20 to 110°C, preferably from 30 to 60°C and particularly preferably from 35 to 55°C.

0050/51117

In the direct addition of the complexing agent (i) during the production of the polyurethane foams, the component (i) can be added to either the polyol component or the isocyanate component. Preference is given to adding (i) to the polyol component.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

19-SEP-2001 09:47

BASF AG GUX/D 0006

+49 621 6021925

S.11/18

1

We claim:

1. A polyurethane foam comprising (i) ethylenimine,  
5 polyethylenimine, polyvinylamine, carboxymethylated  
polyethylenimines, phosphonomethylated polyethylenimines,  
quaternized polyethylenimines and/or dithiocarbamitized  
polyethylenimines.
- 10 2. A polyurethane foam as claimed in claim 1 comprising (i)  
covalently bound to the polymer of the foam.
3. A polyurethane foam as claimed in claim 1 which is  
hydrophilic.
- 15 4. A polyurethane foam as claimed in claim 2 which contains from  
0.1 to 50% by weight of (i), based on the weight of the foam.
5. The use of a polyurethane foam as claimed in claim 1 for the  
20 adsorption of compounds.
6. A process for producing polyurethane foams by reacting  
polyisocyanates with compounds having at least two hydrogen  
atoms which are reactive toward isocyanates, wherein the  
25 reaction is carried out in the presence of (i) ethylenimine,  
polyethylenimine, polyvinylamine, carboxymethylated  
polyethylenimines, phosphonomethylated polyethylenimines,  
quaternized polyethylenimines and/or dithiocarbamitized  
polyethylenimines.
- 30 7. A process for producing polyurethane foams by reacting  
polyisocyanates with compounds having at least two hydrogen  
atoms which are reactive toward isocyanates, wherein the  
polyurethane foam is, after its production, impregnated with  
35 (i) ethylenimine, polyethylenimine, polyvinylamine,  
carboxymethylated polyethylenimines, phosphonomethylated  
polyethylenimines, quaternized polyethylenimines and/or  
dithiocarbamitized polyethylenimines.

40

45



19-SEP-2001 09:43

BASF AG GUX-D C006

+49 621 6021920

5.12.10

~~BASF AKTiengeellschaft~~

polyurethane foams

Abstract

5 Novel polyurethane foams comprise (i) ethylenimine,  
polyethylenimine, polyvinylamine, carboxymethylated  
polyethylenimines, phosphonomethylated polyethylenimines,  
quaternized polyethylenimines and/or dithiocarbamitized  
10 polyethylenimines.

15

20

25

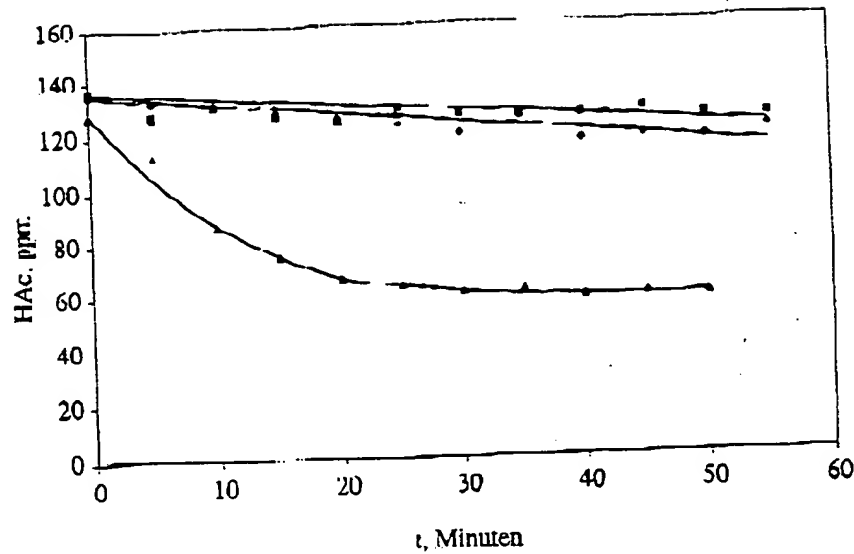
30

35

40

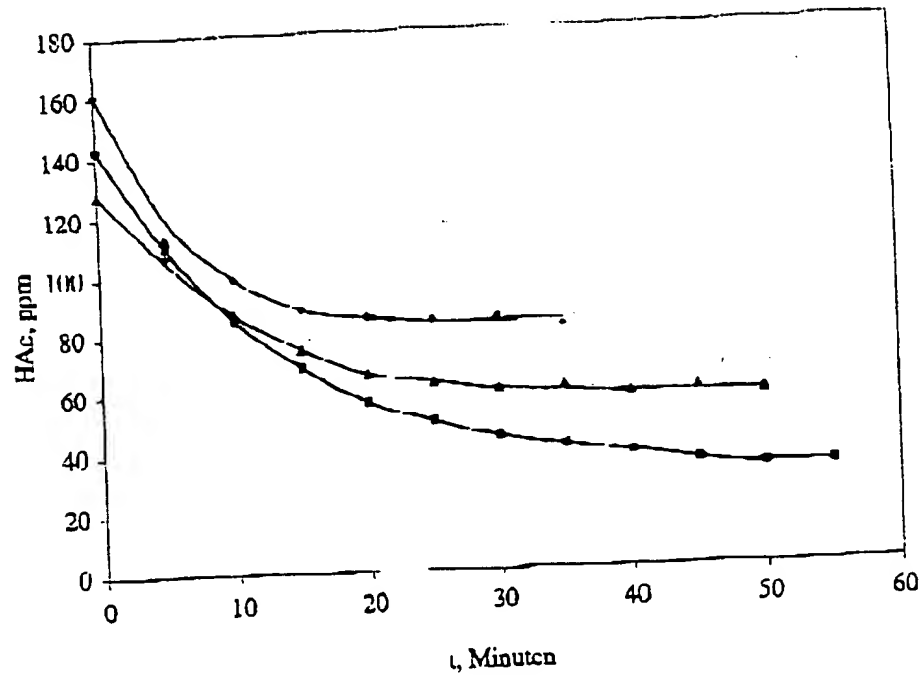
45

Fig. 1



Abnahme der Essigsäurekonzentration (HAC) in Abhängigkeit von der Kontaktzeit für verschiedene Schaumstoffe (■ = Basotect, ◆ = offenzelliger Polystyrolschaumstoff, ▲ = Polyurethanschaumstoff)

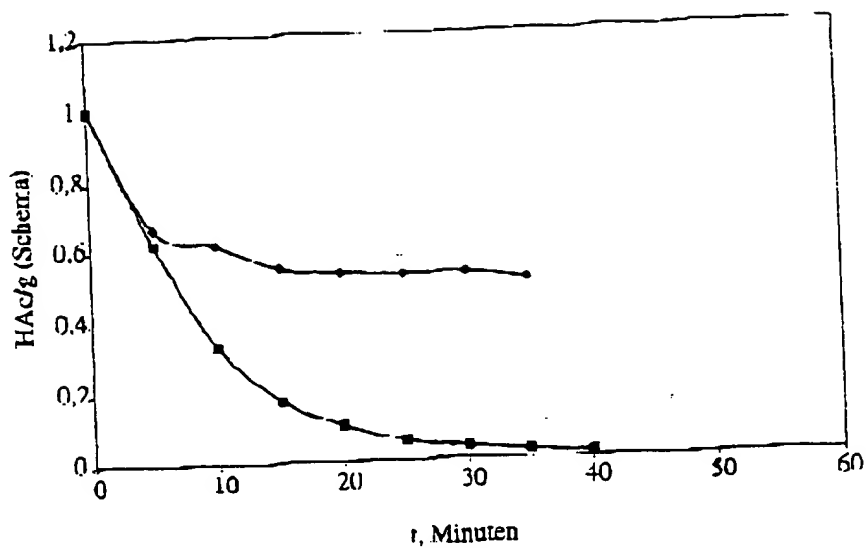
Fig. 2



Abnahme der Essigsäurekonzentration (HAc) in Abhängigkeit von der Kontaktzeit für verschiedene Schaumstoffe (◆ = Polyurethanschaumstoff nach Beispiel 1, ▲ = Polyurethanschaumstoff nach Beispiel 2, ■ = Polyurethanschaumstoff nach Beispiel 3)

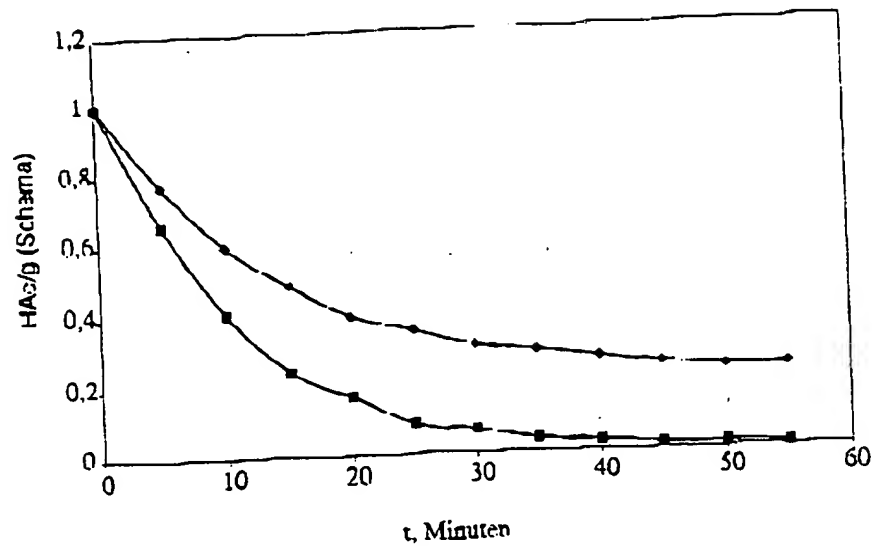
3/6

Fig. 3



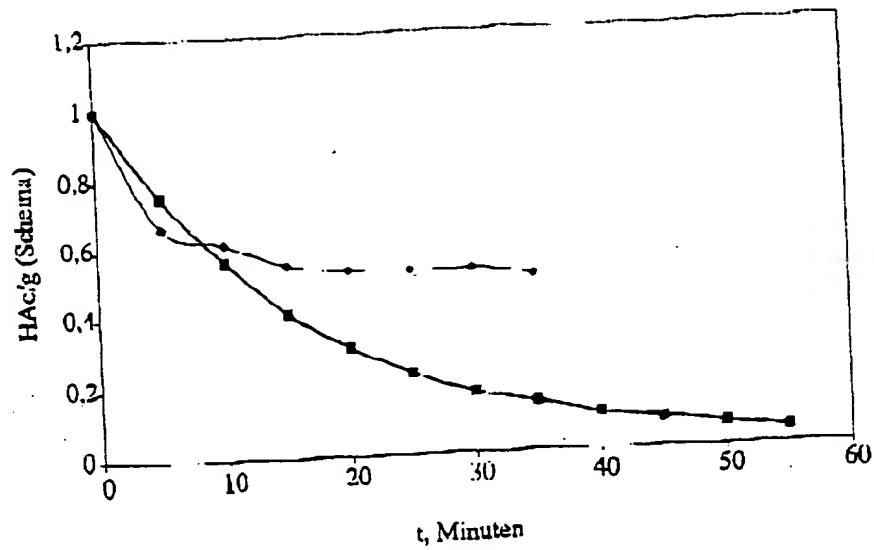
Abnahme der Essigsäurekonzentration (HAc) in Abhängigkeit von der Kontaktzeit für einen unmodifizierten Polyurethanschaumstoff und einen nach Beispiel 4 modifizierten Schaumstoff (■ = modifizierter Polyurethanschaumstoff, ● = nicht modifizierter Polyurethanschaumstoff)

fig. 4



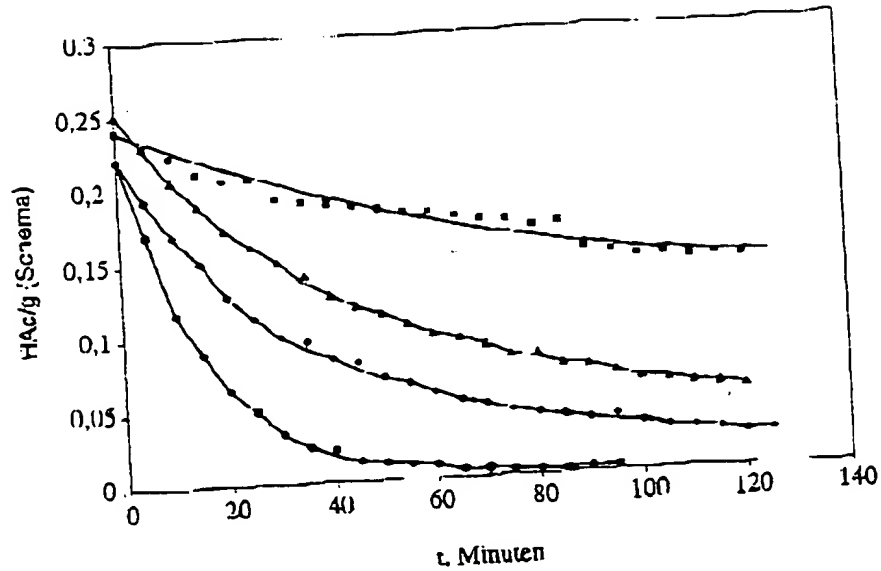
Abnahme der Essigsäurekonzentration (HAc) in Abhängigkeit von der Kontaktzeit für einen unmodifizierten Polyurethanschaumstoff und einen nach Beispiel 4 modifizierten Schaumstoff (■ = modifizierter Polyurethanschaumstoff, ◆ = nicht modifizierter Polyurethanschaumstoff)

Fig. 5



Abnahme der Essigsäurekonzentration (HAc) in Abhängigkeit von der Kontaktzeit für einen unmodifizierten Polyurethanschaumstoff und einen nach Beispiel 5 modifizierten Schaumstoff (■ = modifizierter Polyurethanschaumstoff, ♦ = nicht modifizierter Polyurethanschaumstoff)

Fig. 6



Abnahme der Essigsäurekonzentration (HAc) in Abhängigkeit von der Kontaktzeit für verschieden große nach Beispiel 6 modifizierte Schaumstoffe (■ = Volumen des Schaumpads = 37,5 cm³, ◆ = Volumen des Schaumpads = 75 cm³, ▲ = Volumen des Schaumpads = 150 cm³, ● = Volumen des Schaumpads = 300 cm³)